Zur Kenntnis des Brenzkatechins und des Orthochinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Eduard Müller

aus Antwerpen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Zur Kenntnis des Brenzkatechins und des Orthochinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Eduard Müller

aus Antwerpen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0113

Meiner Mutter gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Richard Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger und überaus fördernder Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe, spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	13
Chlorierung von Brenzkatechin	13
Eigenschaften der Chlorbrenzkatechine	20
Chlorchinone	28
Experimenteller Teil	33
I. Chlorierung von Brenzkatechin	33
Parachlorbrenzkatechin	33
Orthochlorbrenzkatechin	39
Dichlorbrenzkatechin	42
Versuch zur Darstellung von o-o-Dichlorbrenzkatechin	45
Weitere Chlorierung von Brenzkatechin	50
Tetrachlorbrenzkatechin	51
II. Addition von Chlorwasserstoffsäure an o-Chinon	54
III. Chinone	56
Parachlororthochinone	56
Orthochlororthochinon	58
Dichlor-o-chinon	59
Chinhydron des Dichlor-o-chinons	61

Einleitung.

Die Forschungen auf dem Gebiet der Chinone haben an Bedeutung und Interesse erheblich zugenommen, seitdem festgestellt wurde, dafs einer grofsen Klasse von Farbstoffen die chinoïde Konstituon zugrunde liegt. Die Ansicht haben Graebe und Liebermann, anschliefsend an die Arbeiten über Alizarin und Purpurin[1]), schon 1868 ausgesprochen. Sie stützten sich auf die Tatsache, dafs viele Farbstoffe durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ungefärbte Körper übergehen, aus welchen durch Oxydation die Farbstoffe wiedergewonnen werden können, eine Reaktion, die dem Übergang von Hydrochinon in Chinon analog ist. Später schrieb R. Nietzki den Farbbasen der Triphenylmethanreihe die Konstitution substituierter Chinonimine zu, und legte den Farbstoffen die Fittigsche Chinonformel zugrunde. In jüngster Zeit endlich haben A. von Baeyer und V. Villiger in ihren grofsen Untersuchungen über „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" experimentelle Beweise für die Beziehungen der Triphenylmethanfarbstoffe zu den Chinonen erbracht, indem sie die chinoïden Farbbasen von Triphenylmethanfarbstoffen isolierten und namentlich die phenylierten Chinonimine der Triphenylmethanreihe genau untersuchten. Für die Erforschung der Beziehung zwischen Konstitution und Farbe war es von Wichtigkeit, die einfachen, nicht substituierten Chinone kennen zu lernen, da die Tragweite des Einflusses der Substituenten nicht leicht zu schätzen ist. In den letzten Jahren ist es nun R. Willstätter und seinen Schülern gelungen, eine gröfsere Zahl dieser

1) Berl. Ber. 1, 106 (1868).

einfachsten Ein- und Zweikernchinone darzustellen. Die Erfolge sind hauptsächlich dem Umstande zu verdanken gewesen, daſs der Unbeständigkeit und der auſserordentlichen Reaktionsfähigkeit dieser Körper Rechnung getragen wurde, namentlich auch der hohen Empfindlichkeit gegen Agentien, welche sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in mehr oder weniger groſsen Mengen befinden. Durch richtige Auswahl der Oxydationsmittel und peinliche Beobachtung aller Vorsichtsmaſsregeln ist es gelungen, die Methoden auszuarbeiten, denen wir die Isolierung des Chinonimins und -diimins, des Orthochinons, Diphenochinons, Amphinaphtochinons, Chinonazins u. a. verdanken.

Die Entdeckung des Orthochinons war von ganz besonderer Wichtigkeit, konnte man doch nun zum erstenmal in einwandfreier Weise einen Vergleich zwischen o- und p-Reihe führen, während man früher auf Naphtochinone angewiesen war. Als charakteristische Eigenschaften erwiesen sich hier die Farbenerscheinungen, die Geruchlosigkeit, die Nichtflüchtigkeit und die starke Tendenz zur Polymerisation.

Die Darstellung des Orthochinons war bereits früher der Gegenstand vieler vergeblicher Bemühungen gewesen, so daſs man schlieſslich an der Existenzfähigkeit des Körpers zweifelte, wenn auch seine Formulierung, nimmt man die Auffassung Fittigs an, keinen Schwierigkeiten begegnet, wie es beispielsweise bei den Metachinonen der Fall ist. Zincke[1]) hat zuerst die perhalogenierten Derivate erhalten, das Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinon; Hinsberg und Himmelschein[2]) haben durch Einwirkung von Chromsäure und Benzolsulfinsäure auf Brenzkatechin o-Dioxydiphenylsulfin erhalten und dadurch die Bildung des Chinons als Zwischenprodukt nachgewiesen. A. v. Baeyer und Ed. Knorr[3]) versuchten die Verbindung aus dem Monoxim zu gewinnen. Schlieſslich sind C. Loring Jackson und Waldemar Koch[4]) dem Ziel wohl am nächsten gekommen; sie haben o-Chinon, wenn auch in unreinem Zustande, in Lösung gehabt. Sie lieſsen auf eine Suspension des Bleisalzes von Brenzkatechin in Chloroform eine ungenügende Menge Jod einwirken. Aus der roten Lösung haben

1) Berl. Ber. 20, 1776 (1887).
2) Berl. Ber. 29, 2025 (1896).
3) Berl. Ber. 35, 3034 (1902).
4) Proceedings Americ. Acad. Arts and Sciences, XXXVI, 197.

sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ein Chlorbrenzkatechin erhalten, mit Benzolsulfinsäure o-Dioxydiphenylsulfon, mit Anilin Dianilidochinononanil; ein Phenazin, wie es aus reinem o-Chinon und Phenylendiamin entsteht, haben sie jedoch nicht erhalten.

Das Orthochinon selbst ist in kristallisiertem Zustande bisher nur nach der Methode von R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) darstellbar gewesen durch Oxydation von Brenzkatechin in indifferenten Lösungsmitteln mittels wasserfreien Silberoxyds oder Bleisuperoxyds. Nach der gleichen Methode ist es mir gelungen, mono- und dihalogenierte Chinone zu erhalten.

In jüngster Zeit ist auf diesem Gebiet noch eine wichtige Entdeckung hinzugekommen, nämlich die Auffindung einer zweiten Form des Orthochinons[2]). Es hat sich herausgestellt, dafs die Oxydation des Brenzkatechins aufserordentlich schnell ausgeführt werden kann; beschränkt man die Dauer des Versuchs auf eine Minute oder besser einen Bruchteil einer Minute, so kann man aus der hellgrünen Lösung durch starkes Abkühlen oder Versetzen mit Petroläther eine Kristallisation von farblosen Prismen erhalten. Diese zeigen alle Chinonreaktionen, sind sehr unbeständig und wandeln sich allmählich in die roten rhomboïden Tafeln des bekannten Orthochinons um. Diese Umwandlung wird durch äufsere Einflüsse, wie Wärme, Berührung, Liegen an der Luft u. a., beschleunigt.

Der grofse Unterschied in den optischen Eigenschaften, welchen diese primär entstehende Modifikation des Orthochinons zeigt, zwingt zur Annahme einer verschiedenen Konstitution. Es ist ausgeschlossen, dafs etwa in der farblosen Form eine Ätherverbindung von o-Chinon vorliegt; sie liefs sich nämlich auch bei Ausschlufs von Äther isolieren. Auch die Annahme, dafs das farblose Isomere polymer sein könnte, ist unbegründet; es zeigt ja die gröfste Unbeständigkeit und geht unter Freiwerden von Energie in die einfach molekulare rote Form über.

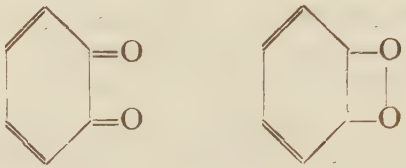
Die Formulierung der Chinone hat bis auf den heutigen Tag keine befriedigende Lösung gefunden. Mit Sicherheit kann man nur behaupten, dafs in dieser Körperklasse der Benzolring zerstört ist, dafs eine tiefgreifende Veränderung der Bindungsverhältnisse stattgefunden hat. — Die Auffassung der Chinone als Diketone nach Fittig (I) hat die meisten Anhänger gefunden; sie entspricht

---

1) Berl. Ber. 37, 4744 (1904).

2) R. Willstätter und Fritz Müller, Ber. 41, 2580 (1908).

auch am besten den bekannten Eigenschaften, wenn schon die starke Oxydationswirkung, welche ja besonders bei den Orthochinonen oder Amphichinonen so auffällig auftritt, nicht unmittelbar aus ihr ersichtlich ist. Diese erscheint schon deutlicher in der Superoxydformel (II), mit welcher seinerzeit Graebe die erste Interpretation der Chinone gegeben hat.



I II

Die Auffindung eines isomeren o-Chinons erfordert nun eine zweite Konstitutionsformel; eine solche ist in der Formel II gegeben, welche sich den Eigenschaften sehr gut anpaßt. Der nach langem Kampf zurückgedrängten Graebeschen Formel wäre demnach neue Geltung verschafft. Dem primär entstandenen Chinon ist also die Formel II, dem roten die Formel I zuzuschreiben, nämlich hauptsächlich auf Grund der Farbenerscheinungen: alle bis jetzt bekannten Chinone sind mehr oder weniger gefärbt. Die Ursache dieser Färbung ist nicht ganz aufgeklärt; man hat sie auf bestimmte Anordnungen der Doppelbindungen zurückzuführen gesucht; sie ist jedoch zweifellos eine Folge der Veränderung, welche der Benzolring durchgemacht hat. Die Formel I zeigt einen solchen veränderten Benzolring; die Formel II gibt uns dagegen den Benzolring in unveränderter Form wieder. Der Körper ist konstitutionell vom Brenzkatechin nicht durchgreifend verschieden; es liegt daher kein Grund vor, von diesem Körper ein optisches Verhalten zu erwarten, welches von dem der gewöhnlichen Benzolderivate abweicht. Der Übergang in den gefärbten Zustand ist mit dem Übergang in das chinoïde System verbunden.

Theoretischer Teil.

Chlorierung von Brenzkatechin.

Für die Identifizierung der Produkte, welche bei der Addition von Chlorwasserstoffsäure an o-Chinon erhalten werden, war eine genaue Kenntnis der Chlorbrenzkatechine erforderlich, um so mehr als der Verlauf der Reaktion hier nicht eindeutig ist, wie beim p-Chinon, sondern zwei Möglichkeiten vorlagen: der Eintritt des Chlors in para- oder in ortho-Stellung.

In der Literatur lag nur ein p-Chlorbrenzkatechin vor. Dieses ist von Peratoner[1]) beschrieben worden in seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole, deren Hauptergebnis war, dafs hierbei nur Körper der p-Reihe entstehen. Das p-Chlorbrenzkatechin von Peratoner ist ein Körper, welcher in Blättchen kristallisiert, die bei 80—81° schmelzen. — Ich habe dasselbe nach der gleichen Methode, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Brenzkatechin in ätherischer Lösung, dargestellt, bin jedoch zu Resultaten gelangt, welche erheblich von denen Peratoners abweichen. Zunächst stöfst man auf die Schwierigkeit, dafs vielfach ein Produkt mit zu niederem Chlorgehalt entsteht, welches auch durch Umkristallisieren nicht zu reinigen ist. Es hat sich in diesem Fall ein Hydrat gebildet, aus welchem erst durch Destillation reines Chlorbrenzkatechin erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 90—91°; es kristallisiert übrigens noch in einer zweiten Form vom Schmelzpunkt 59—61°. Wasserhaltiges Chlorbrenzkatechin schmilzt durchweg tiefer und unscharf. Augenscheinlich hat Peratoner nur solches in Händen gehabt; diese Ver-

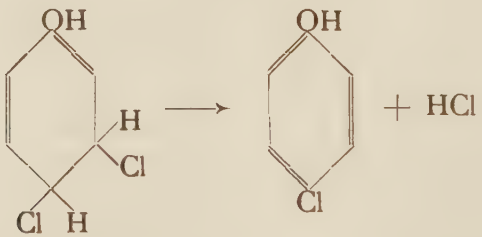
1) Gaz. chim. ital. 28, I, 197 (1898).

mutung wird durch die zu niederen Chlorwerte seiner Analysen gestützt. Ebenso habe ich die Angaben für das 4,5-Dichlorbrenzkatechin nicht ganz bestätigen können: der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt nicht bei 105°, sondern bei 115—116°. Die Ursache der Abweichung liegt auch hier im Wassergehalt. Ferner habe ich im Gegensatz zu Peratoner gefunden, dafs bei der Reaktion nicht ausschliefslich p-Chlorbrenzkatechin entsteht, sondern daneben in geringer Menge o-Chlorbrenzkatechin, welches sich durch tieferen Siede- und Fusionspunkt sowie durch erhöhte Flüchtigkeit von dem Isomeren unterscheidet.

Die Reindarstellung dieser Körper war eine langwierige Aufgabe; sie hat zu eingehenderer Untersuchung der Chlorbrenzkatechine Veranlassung gegeben.

Es ist bekannt, dafs die Einwirkung der Halogene auf Phenole aufserordentlich leicht stattfindet; Halogen tritt dabei zu Hydroxyl in o- und p-Stellung, vorzugsweise in letztere.

Nach Hypothesen von Nef bilden alle cyclischen Verbindungen, welche Doppelbindungen enthalten, mit Halogen zunächst Additionsprodukte, die dann unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Substitutionsprodukte übergehen; der Verlauf der Reaktion wäre demnach bildlich folgender:

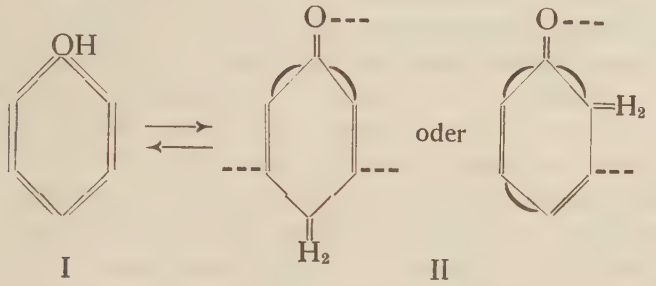


Da jedoch die Addition an jeder einzelnen der drei Doppelbindungen stattfinden kann, müfsten in allen Fällen auch m-Verbindungen entstehen, was mit den experimentellen Ergebnissen in Widerspruch steht.

Die Auffassung, dafs Phenole auch in der Ketoform reagieren, ist vielleicht befriedigender. J. Thiele hat in seiner umfassenden Arbeit[1]) über die ungesättigten Verbindungen gezeigt, dafs Phenol ebenso gesättigt wie Benzol ist, also lauter inaktive Doppelbindungen

1) Lieb. Ann. 306, 129 (1899).

aufweist. Das System —C=C—OH schliefst sich hier an einen gesättigten Rest an, wird folglich weniger die Tendenz haben, in das System C—C=O überzugehen. Da jedoch durch Festlegen des Hydroxyls durch Äthylierung oder Acetylierung die charakteristischen Eigenschaften des Phenols, Leichtsubstituierbarkeit und Leichtoxydierbarkeit, verschwinden, so mufs man nach Thiele annehmen, dafs intermediär die Ketoform auftritt, also innerhalb des Moleküls Schwingungen stattfinden.



I II

Wie aus den Figuren II ersichtlich, erscheint in diesem Fall die Gruppe $=CH_2$ in Ortho- und Parastellung, und da sich dieselbe zwischen doppelten Bindungen befindet, werden erfahrungsgemäfs die Wasserstoffatome aufgelockert. Die Leichtsubstituierbarkeit in diesen Stellungen wird dadurch veranschaulicht.

Es ist jedenfalls nicht zu verkennen, dafs durch die Einführung des Hydroxyls eine gewisse Veränderung im Kern hervorgerufen worden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs eine Verschiebung der Valenzreste stattgefunden hat und die gegenseitige Absättigung dieser Valenzreste nicht mehr in so hohem Mafse vollkommen ist wie im Benzol. Zieht man in Betracht, dafs die Phenole kräftige Valenzreste am Hydroxyl resp. am Sauerstoff zeigen, worauf in der Folge noch näher eingegangen wird, so ist denkbar, dafs Valenzen des Sauerstoffs einen Teil der Valenzen des Kerns absättigen; infolgedessen werden an bestimmten Stellen freie Valenzreste auftreten, welche den Angriff des Substituenten begünstigen. Der Vorgang der Substitution ist bis heute noch wenig aufgeklärt; der Hauptgrund ist der Mangel an experimentellem Material und an Zusammenfassung der zerstreuten Angaben.

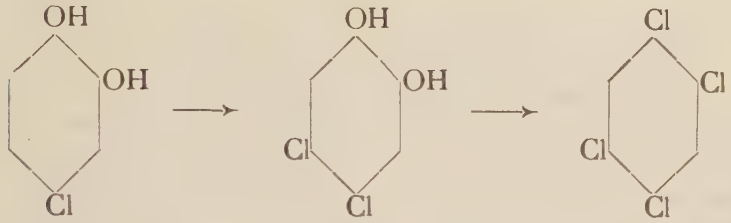
Die Chlorsubstitutionsprodukte des Brenzkatechins sind merkwürdigerweise bis vor etwa zehn Jahren unbekannt geblieben, obwohl die Derivate des Brenzkatechins viel bearbeitet worden sind,

mit Ausnahme des Perchlorderivats, welches Zincke[1]) 1887 darstellte. Die Leichtigkeit, mit welcher α-Amido-β-naphtol durch Chlor in Dichlor-β-naphtochinon verwandelt wird, veranlafste ihn, die Versuche ebenfalls auf o-Amidophenol und Brenzkatechin auszudehnen. Der Versuch führte bekanntlich mit Erfolg auf die ersten Derivate des Orthobenzochinons. Brenzkatechin wird zunächst in Tetrachlorbrenzkatechin übergeführt, durch weitere Einwirkung von Chlor zu dem roten Chinon oxydiert; dieses geht dann schliefslich in das farblose Hexachlordiketo-R-Hexen über. Ein einfach- und ein zweifach substituiertes Brenzkatechin hat Peratoner 1898[2]) beschrieben in Untersuchungen über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole und Derivate der Phenole. Die Anwendung des Sulfurylchlorids als Mittel zur Einführung von Cl war damals nicht neu, Dubois[3]) hatte es bereits für Phenol benutzt, Reinhard[4]) war auf diesem Wege zu Mono-, Di- und Trichlorresorcin gelangt. Peratoner verdanken wir jedoch die erste gründlichere Untersuchung über den Verlauf der Reaktion. Die Ergebnisse seiner Arbeit waren hauptsächlich folgende: Sulfurylchlorid wirkt um so energischer ein, je gröfser die Anzahl der Hydroxyle ist; das Chlor tritt in p-Stellung ein zum Hydroxyl unter Wärmeentbindung; ist die Stellung besetzt, so tritt Cl in Ortho ein, jedoch ist Wärmezufuhr nötig. Acylierte Phenole werden nicht substituiert, alkylierte dagegen wohl; aus diesem Umstand zog Peratoner die Folgerung, dafs die Phenole mit SO_2Cl_2 nicht über die Ketoform reagieren. Die Zahl der eingeführten Cl-Atome übersteigt die Zahl der vorhandenen Hydroxyle nicht. Die letzte Angabe dürfte nicht ganz zutreffend sein: Reinhard (l. c.) ist es z. B. gelungen, zum Trichlorresorcin zu gelangen, allerdings war dazu eine kräftige und langanhaltende Einwirkung des SO_2Cl_2 erforderlich, auch blieb die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück. Die Behauptung Peratoners, dafs bei freier p-Stellung diese allein besetzt wird, ist, wie bereits erwähnt, nicht richtig; es wird gleichfalls, wenn auch in geringem Mafse in Ortho substituiert. Aus den Untersuchungen geht jedoch unzweideutig hervor, dafs die Parastellungen aufserordentlich begünstigt sind und der Eintritt der Halogene in Ortho träge oder erst unter Energie-

1) Berl. Ber. 20, 1776 (1887).
2) Gaz. chim. ital. 24, I 236 (1894), II 375; 28 I 197 (1898).
3) Z. 1866, 705.
4) J. pr. Ch. II 17, 322 (1878).

zufuhr erfolgt. Die Tendenz des Halogens, in die bestimmte Stellung einzutreten, ist so stark, dafs unter Umständen, wenn dieselben besetzt sind, der Substituent hinausgedrängt werden kann. Ich habe einen solchen Fall bei der Protokatechusäure beobachtet, aus welcher durch Einwirkung von Cl in der Kälte unter Abspalten von CO_2 Tetrachlorbrenzkatechin entsteht. Auch möchte ich auf die Beobachtung Peratoners[1]) hinweisen, der aus p-Bromphenol und SO_2Cl_2 neben anderen p-Chlorphenol erhalten hat.

Den beiden von Peratoner dargestellten Brenzkatechinderivaten sind also die Konstitutionsformeln I und II zugewiesen worden; die Bestätigung erfolgte durch Überführung von II in das symmetrische Tetrachlorbenzol.



Dichlorbrenzkatechin (27 g) wurde mit Phosphorpentachlorid (15 g) erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute betrug 1 g; sie ist für eine Konstitutionsbestimmung allerdings unbefriedigend. Es ist jedoch bekannt, dafs die Reaktion nicht nach dem Schema:

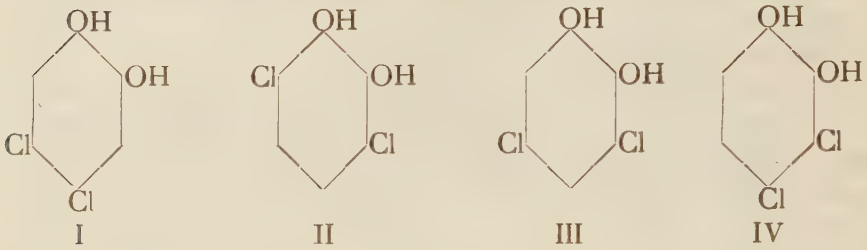
$$C_6H_5 . OH + PCl_5 = C_6H_5 . Cl + POCl_3 + HCl$$

verläuft, sondern hauptsächlich phenylphosphorsaure Verbindungen entstehen. Die Halogenbenzole sind dabei nur in sehr geringen Quantitäten zu gewinnen, wie neuerdings Versuche von Autenrieth und A. Geyer[1]), welche die Reaktion eingehender untersuchten, wiederum gezeigt haben. Die Annahme der Parasubstitution begegnet jedoch keinem begründeten Zweifel. Der Vergleich meiner beiden Monochlorbrenzkatechine zeigt mit Sicherheit, dafs in dem neu dargestellten Körper die Orthoverbindung anzunehmen ist: Schmelz- und Siedepunkt liegen bedeutend tiefer und die Flüchtigkeit ist erhöht, Eigenschaften, welche erfahrungsgemäfs den Orthoverbindungen eigentümlich sind. Die beiden möglichen isomeren

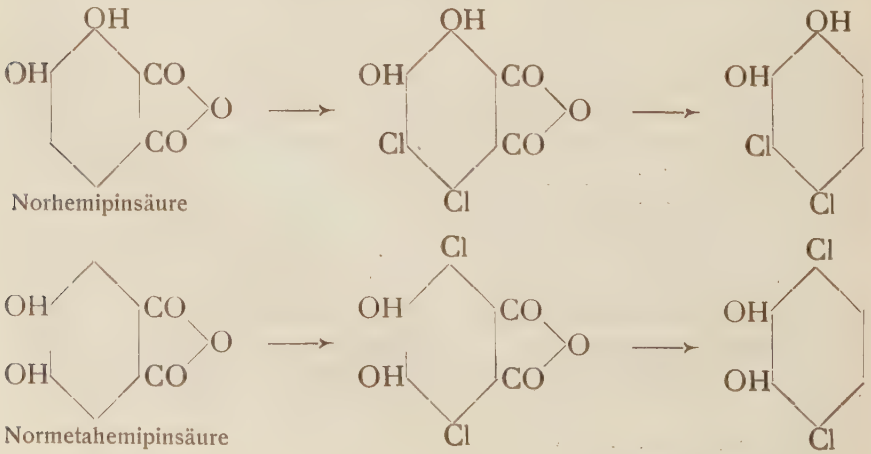
1) Berl. Ber. 41, 146 (1908).

Chlorbrenzkatechine sind also bekannt und ihre Konstitution zweifellos. Bei weiterer Chlorierung ist die zweite Parastellung weitaus am meisten begünstigt, da Chlor sich aufserdem in Orthostellung befindet: es mufs das p-p-Dichlorbrenzkatechin entstehen.

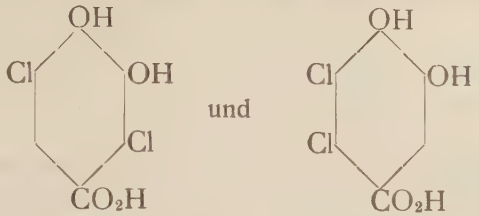
Das Dichlorderivat kann in vier Isomeren vorkommen:



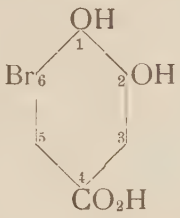
I entsteht als Hauptprodukt beim Chlorieren mit SO_2Cl_2; da jedoch nach meinen Erfahrungen in diesen Untersuchungen nicht ein einziger Körper entsteht, wird man mindestens eins der drei anderen als Nebenprodukt vorfinden, namentlich ist das Isomere IV zu erwarten. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen, in welchen diese Nebenprodukte sich befinden, erwies sich als schlecht ausführbar, es schienen daher andere Darstellungsmethoden geboten. Hier kann man verschiedene Wege einschlagen: über substituierte Aniline, Nitrophenole, Halogen-o-Chinone und Dioxycarbonsäuren. Der letzte Weg ist der gangbarste. Es wird möglich sein, aus Norhemipinsäure, welche bei der Oxydation von Narcotin entsteht, das 3,4-Dichlor- und aus Normetahemipinsäure das 3,6-Dichlorbrenzkatechin zu erhalten.



Ähnliche Resultate dürfte man durch Verarbeitung der Protokatechusäure erhalten. G. Mazzara[1]) hat zwei Dichlorprotokatechusäuren beschrieben, welche man durch Chlorieren des Methylesters der Protokatechusäure nebeneinander gewinnt; da sie beide leicht esterifizierbar sind, hat man nur die Wahl zwischen den beiden Formeln

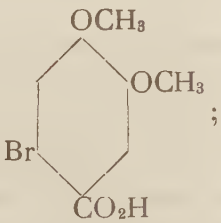


Zincke und Francke[2]) haben durch Bromierung von Protokatechusäure einen Körper bekommen, dessen Konstitution sie feststellten:



Halogen scheint demnach hier erst in meta-Stellung zum Carboxyl zu treten, es bleiben daher bei weiterer Einführung nur die Stellungen 3 und 5 zur Verfügung. Diese Erwägungen stimmen also mit dem experimentellen Ergebnis Mazzaras überein und es ist zu erwarten, dafs man hier wie bei den Dicarbonsäuren zu denselben, den Formeln II und IV entsprechenden Brenzkatechinen gelangt.

Eine Beobachtung, die für die Gewinnung des Dichlorbrenzkatechins III von Bedeutung sein kann, ist, dafs die Substitution bei der Bromierung von Veratrumsäure in anderer Stellung erfolgt. Es entsteht die Säure

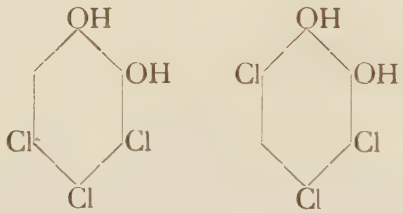


;

1) Gaz. chim. ital. 31, II, 94 (1901).
2) Lieb. Ann. 293, 175.

tritt nun das nächste Halogenatom wieder in Ortho zum Carboxyl ein, so wird es möglich, durch Abspaltung von Kohlensäure und Demethylierung das betreffende Dihalogenbrenzkatechin darzustellen. Dieser Stellungsunterschied ist sehr auffallend. Zincke bemerkt dazu: „Offenbar macht sich hier ein Einfluſs des Methoxyls geltend; während in der (OH)-Verbindung (Protokatechusäure) das Brom in Metastellung tritt, nimmt es hier eine Orthostellung ein.“ Es ist nun unwahrscheinlich, daſs Methoxyl einen charakteristischen dirigierenden Einfluſs ausübt. Der Einfluſs wird eher derart sein, daſs die Wirkung des Hydroxyls abgeschwächt wird; um so merkwürdiger muſs es erscheinen, daſs gerade bei Veratrumsäure Halogen diejenige Stellung einnimmt, welche durch freies Hydroxyl so sehr begünstigt wird. Man würde von vorneherein erwarten, daſs nach Abschwächung des Hydroxyls die Carboxylgruppe ihren vollen Einfluſs geltend machen sollte.

Die Zahl der möglichen Trichlorbrenzkatechine beträgt wiederum nur zwei:



I II

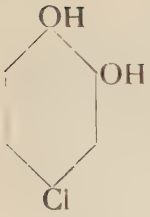
Ein Trichlorderivat ist von H. Cousin[1]) dargestellt worden durch direkte Chlorierung von Brenzkatechin. Da mir die Überführung des p-p-Dichlorbrenzkatechins durch Cl in dasselbe Derivat gelungen ist, so entspricht die Konstitution der Formel I. Das Isomere wird durch Perchlorierung der Protokatechusäure und Abspalten von CO_2 zu erhalten sein.

Die Eigenschaften der Chlorbrenzkatechine.

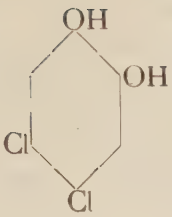
Die Eigenschaften sind, wie nicht anders zu erwarten, denen des Brenzkatechins ähnlich; sie sind im experimentellen Teil des näheren angegeben und ich möchte hier nur auf einige Punkte aufmerksam machen, welche den Einfluſs der Substitution und der Zahl der Substituenten hervorheben.

1) Ann. de chim. et phys. [7] 13, 480 (1898).

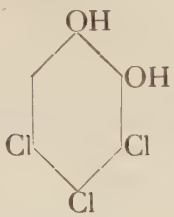
In der Reihe:



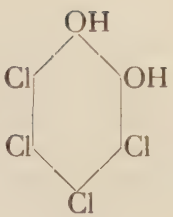
I



II



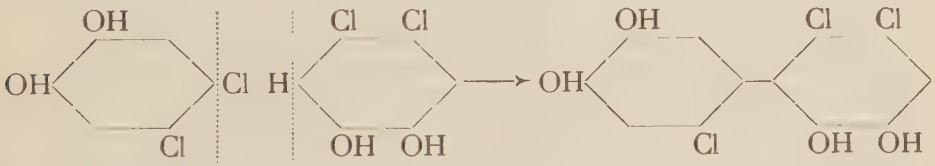
III



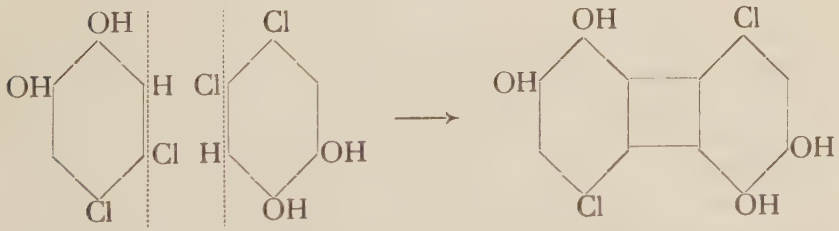
IV

Der Schmelzpunkt steigt progressiv; die Löslichkeit in Wasser wird immer geringer: während I spielend löslich ist, kann IV selbst in der Hitze nur schwer in Lösung gebracht werden. Ähnlich ist das Verhalten zu Eisessig, nur ist der Sprung der Schwerlöslichkeit von Tri- zu Tetrachlorbrenzkatechin hier viel bedeutender. Demgegenüber ist die Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln annähernd gleich, so in Äther, Chloroform, Ligroïn.

Die Neigung zur Kondensation durch Abspalten von HCl ist dagegen nicht progressiv; sie ist am markantesten beim Dichlorderivat ausgeprägt und sinkt nach beiden Seiten hin. Sie kann hier auf die beiden folgenden Weisen stattfinden:



und



Eine weitere Eigenschaft, die sich in auffälliger Weise gezeigt hat, ist die Neigung zur Bildung von molekularen Verbindungen. Mono- und Dichlorbrenzkatechin liefern mit Wasser $\frac{1}{2}$ Hydrat; Tri- und Tetrachlorbrenzkatechin enthalten, luftkonstant, 1 Mol.

Wasser; sie geben $^1/_2$ H_2O im Exsikkator, ein weiteres $^1/_2$ H_2O erst unter Wärmewirkung ab. Ich bin auch zwei Verbindungen mit Eisessig begegnet; sie unterscheiden sich merklich durch die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Lösungsmittel verflüchtigt. Tetrachlorbrenzkatechin hält viel hartnäckiger zurück als Dichlorbrenzkatechin. Es scheint nach diesen Beispielen die Substitution des Wasserstoffs durch Halogen die Tendenz zur Bildung additiver Verbindungen zu begünstigen und die Bindungen zu befestigen.

Molekulare Verbindungen der Phenole sind in ziemlicher Menge bekannt; trotzdem sind sie wohl in vielen Fällen übersehen worden: Phenol bildet ein Halbhydrat, Hydrochinon Verbindungen mit Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Cyanwasserstoff, Ameisensäure[1]), Aceton; Trichlorhydrochinon kristallisiert nach Valeur[2]) mit zwei Molekülen Essigsäure; 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin und 1,4-Dichlor-2,3-dioxynaphtalin ebenfalls mit je zwei Molekülen Kristalleisessig[3]); man kann zu diesen vielleicht auch die Verbindungen mit Stickstoffbasen und Pikrinsäure zählen, welche häufig erwähnt werden (hauptsächlich Anilin, p-Poluidin, auch eine Verbindung von Phenol und Harnstoff ist bekannt).

Solche mehr oder weniger leicht zersetzliche Additionsprodukte erklärt man sich so, dafs die Moleküle Affinitätsreste verfügbar haben, welche die beiden Teile zusammenhalten. Legt man sich die Frage vor, an welcher Stelle des Moleküls die Affinitätsreste bei den Phenolen zu denken sind, so findet man genügend Anhaltspunkte, sie dem Hydroxyl zuzusprechen. Die additiven Eigenschaften sind erst durch Einführung des Hydroxyls in den Kern aufgetreten; ferner ist Hydroxyl oder besser gesagt Sauerstoff in einer ganzen Reihe von Fällen als Träger von Valenzresten in so hohem Mafse erkannt worden, dafs die Höherwertigkeit dieses Elements von manchen Forschern angenommen wird. Namentlich hat A. v. Baeyer in seinen schönen Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs eine grofse Anzahl von Verbindungen kennen gelehrt.

Das Wegfallen der charakteristischen Phenoleigenschaften beim Alkylieren und Acylieren steht im Einklang mit den Erwägungen: der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyl oder Acyl würde mit einer stärkeren Belastung des Sauerstoffs zu vergleichen sein.

---

1) Diese Verbindung hat sogar einen festen Schmelzpunkt bei 60°.
2) Ann. de chim. 21, 496.
3) J. Parnas, Dissertat. München 1908, S. 69.

Chlorchinone.

Die Oxydation der Chlorbrenzkatechine läfst sich ebenso wie die des Brenzkatechins ausführen und führt zu den betreffenden Orthochinonen. Nach Beobachtungen von R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) ist der Verlauf der Reaktion wahrscheinlich so, dafs sich zunächst das Silbersalz des Phenols bildet, welches dann unter Abstofsung des Silbers in Chinon übergeht. Die Reaktion verläuft äufserst schnell; nach kurzem Schütteln der Phenollösung mit den Oxydationsmitteln tritt die Färbung ein, welche den Orthochinonlösungen eigentümlich ist. Es ist jedoch ratsam, die Dauer der Einwirkung etwas zu verlängern, um die Oxydation vollständig zu machen, da die Anwesenheit von Brenzkatechin bei der Weiterverarbeitung sich als schädlich erwiesen hat.

Die alte Erfahrung, dafs Chinone an Beständigkeit gewinnen durch Eintritt von Substituenten, ist auch hier bestätigt worden: die Monochlorchinone sind wenig, das Dichlorchinon aber schon erheblich beständiger als Orthochinon selbst. Was die Färbung betrifft, so konnte ich eine Vertiefung, wie sie fast allgemein durch Eintritt von Halogen hervorgerufen wird, nicht bemerken.

p-Benzochinon ist goldgelb, das Chlorchinon sowie die Dichlorchinone sind als gelbrot bis rotgelb bezeichnet worden; das Chloranil ist ebenfalls tiefer gefärbt. — Die Chlororthochinone sind, obwohl in dicker Schicht tiefrot, in dünner hellgrün und hellgelb; das Dichlororthochinon ist gelbrot und erinnert unterm Mikroskop sogar stark an p-Chinon. Ich habe spezielle Versuche zur Darstellung von farblosen Chinonen nicht angestellt; es ist möglich und sogar sehr wahrscheinlich, dafs auch hier eine zweite Modifikation der Chinone existenzfähig ist und dafs dieselbe auf ähnliche Art wie beim einfachen o-Chinon darstellbar ist. Es ist sogar nicht ausgeschlossen, dafs die farblose Modifikation bei Chlorchinonen beständiger ist und daher der Übergang in die gefärbte Modifikation weniger schnell stattfindet, das Gleichgewicht langsamer sich einstellt. Auch das Vorkommen von Mischungen beider Modifikationen in Form fester Lösungen ist denkbar und ich glaube dafür schon mehrmals Anzeichen beobachtet zu haben. Vielleicht sind sogar vorliegende Chinone nichts anderes als solche feste Lösungen. Die Fortsetzung der Untersuchungen nach dieser Richtung hin wird

---

1) Berl. Ber. 37, 4606 (1904).

möglicherweise über die Farbenerscheinungen der Chinone noch wertvolle Aufschlüsse geben.

Das Oxydationsvermögen der o-Chinone ist aufserordentlich stark infolge der Tendenz dieser Verbindungen in das Benzolsystem sich zurückzuverwandeln. A. Valeur[1]) hat gezeigt, dafs die Bildung von Hydrochinon aus Chinon mit positiver Wärmetönung verbunden ist, welche in bestimmten Reihen mit steigendem Molekulargewicht sinkt; sie ist also beim Übergang von Chinon in Hydrochinon gröfser als bei Dichlorchinon in Dichlorhydrochinon und bei diesem wiederum gröfser, als wenn Chloranil in Tetrachlorhydrochinon übergeht. Sie beträgt im ersten Fall 40,3, im zweiten 33,7, im dritten 23,7 Kalorien. Danach zu urteilen, ist folglich Chinon ein stärkeres Oxydationsmittel als Dichlorchinon und dieses wieder stärker als Tetrachlorchinon. Dieselben Erwägungen sind jedenfalls auf die Orthochinone übertragbar; die Reduktionswärme mufs bei denselben jedoch bedeutend höher sein, wenn sie eine Funktion der Oxydationsfähigkeit ist. Ob sie bei den substituierten Chlorchinonen geringer wird, ist aus den gewöhnlichen Reaktionen nicht ersichtlich. Die Oxydationsfähigkeit der Chlorchinone ist in keinem Mafse hinter derjenigen des Orthochinons zurückstehend. Die Reduktion durch schweflige Säure erfolgt augenblicklich unter Entfärbung, wenn die Säure auch noch so verdünnt ist. Dieser Umstand ermöglicht die Bestimmung des Chinons auf titrimetrischem Wege, ohne dafs eine zu schnell eingreifende Zersetzung zu befürchten ist. Ebenso schnell findet die Addition von Salzsäure statt; das in Pulver eingetragene Chinon geht in kürzester Zeit als farbloses Brenzkatechin in der ätherischen Salzsäure in Lösung.

C. L. Jackson und W. Koch[2]) haben aus ihrer Chloroformlösung, welche o-Chinon enthielt, nach Einleiten von trockner Salzsäure einen Körper isoliert vom Schmelzpunkt 84—85°. Die Analyse zeigte einen zu niederen Chlorgehalt für Chlorbrenzkatechin, dagegen war die Analyse des Bleisalzes richtig. Es geht daraus hervor, dafs die genannten Forscher wasserhaltiges Chlorbrenzkatechin in Händen gehabt haben.

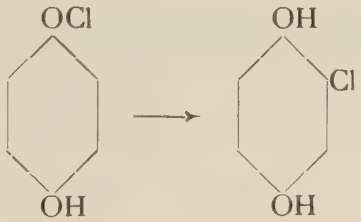
Wendet man reines Orthochinon und trockene ätherische Salzsäure an, so ist das Ergebnis folgendes: Das Orthochinon geht sofort unter Wärmeentwicklung in Lösung und es entstehen nebeneinander

1) Compt. rend. 125, 872 (1897).
2) Proceedings of amer. Ac. of Arts and Sciences XXXVI, 213.

Ortho- und p-Chlorbrenzkatechin, und zwar tritt das erstere in überwiegender Menge auf und nicht, wie nach Jackson und Koch zu erwarten, die p-Verbindung allein.

Die analoge Reaktion in der p-Reihe erfolgt viel weniger leicht. Die Beobachtung, dafs Chinon durch HCl in Chlorhydrochinon übergeht, ist 1844 von Köhler[1]) gemacht worden; es war längeres Digerieren mit konzentrierter wäfsriger HCl notwendig. Später hat Städeler[2]) dieselbe Reaktion mit den chlorsubstituierten Chinonen auszuführen gesucht, aber mit schlechtem Erfolg; er fand, dafs z. B. Dichlorchinon nach längerem Behandeln mit siedender konzentrierter HCl sich unverändert wieder ausscheidet. Diese Versuche sind jedoch nachher als unzuläfslich erkannt worden von Levy und Schultz[3]); es gelang diesen Forschern, alle Chlorchinone, selbst Chloranil, durch längeres anhaltendes Kochen mit HCl in Hydrochinone überzuführen. Das Verfahren ist, nicht zu verkennen, ungleich energischer als bei den Orthochinonen.

Eine Erklärung des Prozesses hat zuerst Kekule[4]) zu geben versucht; er nahm die Bildung eines Zwischenproduktes an, welches durch Umlagerung in das isomere Chlorhydrochinon übergeht, nach folgenden Formeln:



Wichelhaus[5]), Sarauw[6]), Levy und Schultz (l. c.) wiesen die Annahme des Zwischenprodukts indessen als überflüssig zurück; sie stützten sich hauptsächlich auf die Erscheinung, dafs beim Versetzen von Bromanil mit Bromwasserstoff freies Brom auftritt und erklärten, der Mechanismus sei einfach der, dafs zunächst Oxydation

---

1) Lieb. Ann. 51, 155 (1844).
2) Lieb. Ann. 69, 332 (1869).
3) Lieb. Ann. 210, 133 (1881).
4) Chemie d. Benzolderivate I, 361.
5) Berl. Ber, 12, 1504 (1879).
6) Lieb. Ann. 209, 103; vergl. auch Carstanjen, J. pr. Ch., N. F. 23, 431, und R. Schmitt und Andresen, dass., N. F. 23, 465.

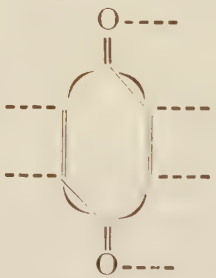
des Halogenwasserstoffs durch Chinon stattfindet und nachträglich Substitution erfolgt, der Prozefs also nach den beiden folgenden Formeln auszudrücken sei:

$$C_6H_4O + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$$

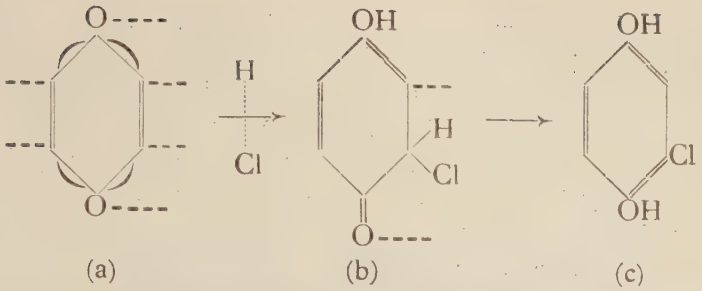
$$C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl.$$

Einen weiteren Stützpunkt fanden sie in dem Umstand, dafs sowohl Jod wie Schwefelwasserstoff wohl Hydrochinon, aber keine Substitutionsprodukte liefern, weil Jod und Schwefel selbst nicht substituierend wirken. Aufserdem sind bei der Addition auch höher halogenierte Produkte erhalten worden. Diese Anschauungsweise ist seitdem indessen wieder in den Hintergrund getreten. Es ist eine grofse Anzahl von Fällen bekannt geworden, in denen von Substitution nicht die Rede sein kann. Ich möchte an die Addition von Blausäure, Essigsäureanhydrid, Benzolsulfinsäure an Chinon, von schwefliger Säure an Chinondiimin, an die Bildung von Dimethylparaphenylendiaminthiosulfonsäure erinnern.

Joh. Thiele hat in seiner Abhandlung über ungesättigte Verbindungen den Vorgang der Addition zu erklären versucht. Das Chinon erscheint unter Berücksichtigung der Partialvalenzen im folgenden Schema:



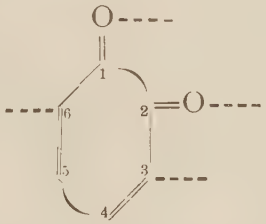
Die Partialaffinitäten des Carboxylsauerstoffs sind nicht verbraucht, diejenigen der Kohlenstoffatome 1 und 4 vollständig, diejenigen der anderen nur teilweise. Es bieten sich daher bei einer Addition sechs Angriffspunkte. Nach Thiele ist jedoch die Anlagerung vor allem abhängig von der Natur des Addenden, von seiner Verwandtschaft zum Träger des Valenzrestes. Halogen geht an Kohlenstoff, Wasserstoff dagegen an den Carbonylsauerstoff. Es bietet sich demnach folgendes Bild:



(a) (b) (c)

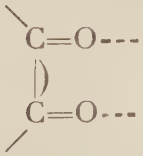
b geht natürlich in die gesättigtere Form des Phenols über, indem Wasserstoff zum Sauerstoff wandert.

Dieselben Anschauungen kann man in die Orthoreihe übertragen. Das Schema des Orthochinons ist folgendes:

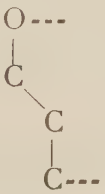


Es sind, wie man sieht, Affinitätsreste an den Sauerstoffatomen und an den Kohlenstoffatomen 3 und 6 übrig geblieben (die Affinitätsreste von 4 und 5 sind vollkommen ausgeglichen.

Einmal findet sich hier das System konjugierter Doppelbindungen



vor: dieses erklärt in einleuchtender Weise die kräftig oxydierende Wirkung des Chinons. Die Anlagerung von Halogenwasserstoff dürfte aber kaum hier stattfinden, wegen der geringen Verwandtschaft des Halogens zum Sauerstoff. Das System



hingegen gibt an beiden Enden die Angriffspunkte für die Addenden. Es müfste folglich nach Thieles Anschauungen Orthochlorbrenzkatechin und zwar dieses ausschliefslich gebildet werden.

In Widerspruch damit ist das experimentelle Ergebnis: es entsteht wohl hauptsächlich die Orthoverbindung, daneben jedoch die Paraverbindung in beträchtlicher Ausbeute (27%).

Zur Erklärung kann man sich vorstellen, dafs beide Vorgänge, Addition und Substitution, zugleich stattgefunden haben. Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dafs ein so starkes Oxydationsmittel, wie o-Chinon, nicht nur Jodwasserstoffsäure, sondern auch Salzsäure oxydiert. In diesem Fall würde aber das freigewordene Chlor vorzugsweise in p-Stellung substituieren.

Die ausgeprägte Neigung zur Rückbildung des Benzolrings und zur Polymerisation, die leichte Zersetzlichkeit der Orthochinone läfst eine starke Reaktionsfähigkeit voraussehen. Sie ist bis jetzt eingehender nur an Tetrabrom und Tetrachlororthochinon von C. L. Jackson[1]) und seinen Schülern untersucht worden, welche bereits früher gemachten Beobachtungen von Zincke und seinen Schülern[2]) nachgingen. Sie haben Additionsprodukte mit Essigsäure, Wasser, Toluol, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, iso-Amyl-, Benzylalkohol, Acetophenon dargestellt und eine solche Mannigfaltigkeit der Formen gefunden, dafs eine Klassifizierung notwendig wurde. Durchweg entstehen zuerst gefärbte Verbindungen, welche bei längerem Stehen in hellere oder farblose übergehen, von Jackson α-Verbindungen genannt; diese gehen durch energischere Behandlung, entweder Kochen mit Lösungsmitteln, durch Essigsäureanhydrid oder Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in beständigere farblose Körper über — die β-Verbindungen. Diese sind viel beständiger gegen Hitze und Lösungsmittel als die Körper der α-Reihe, jedoch in der Zusammensetzung nicht verschieden; sie enthalten fast alle auf 2 Mol. Chinon 1 Mol. des Lösungsmittels, so dafs dem Methylalkoholadditions-

---

1) Jackson und W. Koch, Amer. chem. J. 26, 10. — Derselbe und H. C. Porter, Berl. Ber. 35, 3851. — Dieselben, Berl. Ber. 36, 454. — Dieselben, Amer. chem. J. 30, 518. — Dieselben, Amer. chem. J. 31, 89. — Jackson und F. W. Russe, Berl. Ber. 38, 419. — Derselbe und H. A. Carlton, Amer. chem. J. 34, 422. — Derselbe und Latham Clarke, Amer. chem. J. 34, 441. — Derselbe und P. A. Schaffer, Amer. chem. J. 34, 460. — Derselbe und Mac-Laurin, Berl. Ber. 38, 4103.

2) Zincke und Arndt, Ann. 267, 319. — Derselbe und Neumann, Ann. 278, 173. — Derselbe und Schaum, Ber. 27, 537.

produkt z. B. die Formel $(C_6Br_4O_2)_2CH_3 . OH$ zukommt. Die primären Additionsprodukte sind reicher an Chinon. Beim trocknen Erhitzen gehen die α-Verbindungen nicht in die β-Verbindungen über, sondern zersetzen sich gemäfs der Gleichung

$$(C_6Br_4O_2)_2CH_3 . OH \longrightarrow C_6Br_4O_2 . C_6Br_2O_2 + CH_3OH + Br_2,$$

wobei in der Hauptmenge ein rotbrauner Körper entsteht, den Jackson als Hexabrom-o-Chinobrenzkatechinäther bezeichnet. Es ist vorläufig nicht möglich, sich über die Konstitution dieser verschiedenen Körperreihen ein Urteil zu bilden, es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs die primär entstandenen noch unverändertes Chinon enthalten; in den zu der β-Reihe gehörigen Körpern ist jedoch zweifellos die chinoïde Struktur total modifiziert worden.

Eine der charakteristischsten Eigentümlichkeiten der Orthochinone, neben der tiefen Färbung, der Geruchlosigkeit und der Nichtflüchtigkeit, war die Unfähigkeit zur Chinhydronbildung. Diese hat sich nun seit kurzem als irrtümlich erwiesen. Zincke[1]) erwähnt, dafs beim Verdunsten der ätherischen oder benzolischen Lösung äquimolekularer Mengen Tetrabromchinon und Tetrabrombrenzkatechin ein chinhydronartiger Körper zurückbleibt, schwarze glänzende Nädelchen, welche bei 110° zusammensintern. Es ist jedoch fraglich, ob das Produkt tatsächlich ein Chinhydron gewesen ist. Jackson und P. W. Carlton[2]) ist die Darstellung des Octochlor-o-chinhydrons gelungen, nur scheint über die Zusammensetzung nicht vollkommene Klarheit zu herrschen, da sie dem Körper die Formel $C_6Cl_4O_2 . C_6Cl_4(OH)_2H_2O$ (?) zuschreiben. Ich hatte damals das Chinhydron des Dichlor-o-Chinons bereits in Händen; es entsteht leicht, wenn man gleiche Mengen der Komponenten in konzentrierter benzolischer Lösung zusammenführt, und fällt augenblicklich in glänzenden, schwarzen Nädelchen aus. Die Wahl des Lösungsmittels ist bei der Darstellung der Chinhydrone in der Orthochinonreihe von entscheidender Bedeutung. Die Chinhydrone sind bekannterweise in Lösung ganz oder teilweise dissoziiert; da nun Brenzkatechine auf die Chinone nicht ohne Einwirkung sind, so wird man, wenn eine längere Operation, z. B. starkes Verdunsten, not-

---

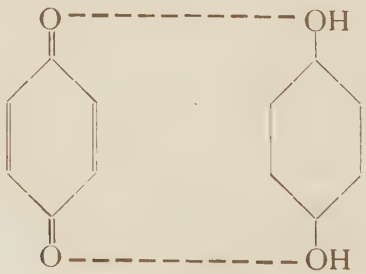
1) Berl. Ber. 20, 1779 (1887).
2) Amer. chem J. 39, 499 (1908).

wendig ist, kein Chinhydron erhalten. Wird Dichlorbrenzkatechin und Dichlorchinon in Äther gelöst und vollkommen eingedampft, so erhält man heller gefärbte unerquickliche Produkte. Die Lösungsmittel müssen demnach so gesucht werden, daſs eine möglichst baldige Ausscheidung stattfindet.

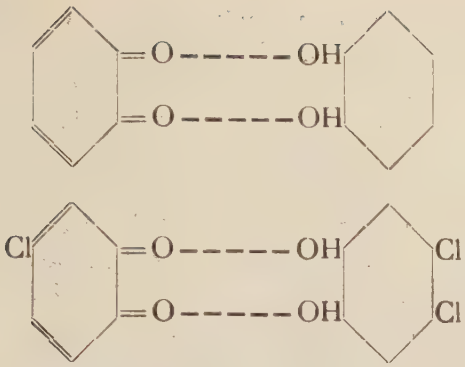
Die Konstitution der Chinhydrone ist noch nicht vollkommen aufgeklärt; die Schwierigkeit liegt darin, den beiden Haupteigenschaften, der Vertiefung der Farbe und dem leichten Zerfall, Rechnung zu tragen. Die bekanntesten Versuche ihrer bildlichen Darstellung sind die von Jackson und Oenslager[1]), die sie als acetolartige Verbindungen auffaſsten, und die von Posner[2]), der ihnen Konstitution von Phenoläthern hydroaromatischer Oxyketone zuschreibt. Beide Auffassungen sind jedoch durchaus nicht zufriedenstellend.

J. Parnas[3]) hat zuerst ausgesprochen, daſs die Chinhydrone wohl nichts anderes als Molekülverbindungen sind, welche durch Valenzreste zusammengehalten werden. Die Chinone haben kräftige Partialvalenzen; die Phenole neigen, wie es im Lauf dieser Untersuchungen besonders aufgefallen ist, in hervorragendem Maſse zur Bildung von Molekülverbindungen; es hat diese Auffassung daher etwas sehr Natürliches und Einfaches, sie erklärt ohne weiteres die leichte Spaltbarkeit.

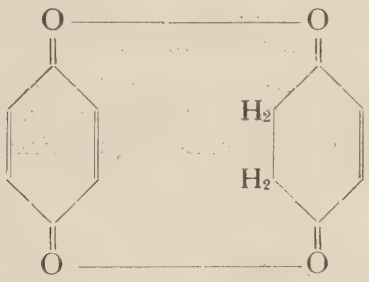
Bedenkt man, daſs die kräftigsten Valenzreste der Chinone sich an den Sauerstoffatomen befinden und daſs bei den Phenolen dieselben höchst wahrscheinlich ebenfalls dem Hydroxyl zuzuschreiben sind, so sind die beiden Komponenten durch die Sauerstoffatome verbunden:



1) Berl. Ber. 28, 1615 (1898).
2) Dissert. München S. 38 (1908).
3) Dissert. München 1908 S. 38.

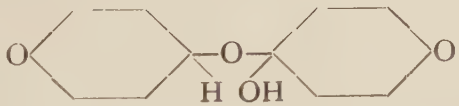


Eine ähnliche Formulierung war bereits von G. Urban[1]) vorgeschlagen; sie enthielt jedoch, wie die Figur zeigt, das Phenol in der Ketoform, woraus nicht ersichtlich ist, dafs Chinone auch mit den Metallsalzen der Phenole Chinhydrone zu bilden vermögen.



(F. von Urban)

In jüngster Zeit ist von Euler[2]) folgende Formel vorgeschlagen worden:



sie beachtet nicht die Tatsache, dafs Chinhydrone sich bei der Salzbildung zweiwertig verhalten. —

Die tiefe Farbe findet in diesen Formeln nur insofern Ausdruck, als nach allgemeinen Beobachtungen sowohl bei anorganischen als organischen Verbindungen eine starke, sprunghafte

1) Monatshefte f. Ch. 28, 299.
2) Z. f. phys. Ch. 57, 80 (1908).

Farbenvertiefung hervorgerufen wird, wenn zwei Gebilde von verschiedenen Oxydationsstufen zusammentreten.

Vor kurzem haben R. Willstätter und J. Piccard[1]) den hochinteressanten experimentellen Beweis erbracht, dafs die tiefgefärbten Wursterschen Salze chinhydronartige Körper sind. Diese Salze zeichnen sich dadurch aus, dafs sie nur halb so viel Wasserstoff addieren als einer vollständig chinoïden Verbindung entspricht, und dafs sie durch Zusammentritt der Leukobase mit dem entsprechenden Chinon gebildet werden. Sie sind also den Chinhydronen in der Zusammensetzung analog, hingegen müssen sie sich wesentlich in ihrer Konstitution unterscheiden, da sie ohne Dissoziation in Lösung gehen. Willstätter und Piccard haben diesen Körpern den Namen „merichinoïd" (teilweise chinoïd) beigelegt, im Gegensatz zu den „holochinoïden", welche vollkommene chinoïde Konstitution besitzen. Es hat sich nun gezeigt, dafs letztere durchweg hellgefärbt sind und eine Vertiefung der Farbe eintritt, sobald ein Teil in den nicht chinoïden Zustand zurückgetreten ist. Die Versuche erklären in einleuchtender Weise die merkwürdigen Erscheinungen der Färbungen, welche man in den verschiedenen Reihen von Farbsalzen der Benzol und Benzidinreihe beobachtet. Sie geben einen neuen wertvollen Beitrag zur Erklärung der chinoïden Farbstoffe überhaupt.

---

1) Berl. Ber. 41, 1458 (1908).

Experimenteller Teil.

I. Chlorierung von Brenzkatechin.

Parachlorbrenzkatechin.

Brenzkatechin wird in der drei- bis vierfachen Menge trocknen Äthers gelöst und die äquivalente Menge Sulfurylchlorid tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion tritt sofort unter Wärmeentwicklung ein. Die Lösung färbt sich bald hellgelb und nachdem etwa die Hälfte des Sulfurylchlorids verbraucht ist, beginnt eine ziemlich heftige Entwicklung von HCl und SO_2. Ich habe gewöhnlich mit Wasser gekühlt und die Temperatur nicht über 15° steigen lassen.

Nach beendigter Reaktion wird der Äther auf dem Wasserbad oder besser im Vacuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses oder ein wenig gefärbtes Öl, welches allmählich kristallisiert. Die Ausbeute an Öl ist etwas höher als die theoretische, da Lösungsmittel stark anhaften bleibt. Zur Trennung von der leichter löslichen Orthoverbindung wird das Hauptprodukt aus Benzol durch Petroläther umgefällt und der Vacuumdestillation unterworfen: der bei 136—140° (Ölbad 155—160°; 8—10 mm Druck) übergehende Anteil ist reines Chlorbrenzkatechin und beträgt 50—70% der theoretischen Ausbeute.

0,2014 g Sbst.: 0,1996 g AgCl.

Ber.: 24,57 Cl.
Gef.: 24,50 Cl.

Reinigung des Chlorbrenzkatechins.

Peratoner[1]) hat bei der Beschreibung dieses Körpers den Schmelzpunkt 80—81° und den Chlorgehalt 23,9% (anstatt 24,57); ferner haben C. Loring Jackson und Waldemar Koch[2]) bei der Einwirkung von Salzsäure auf ihre rohe Lösung von Orthochinon, Chlorbrenzkatechin isoliert als einen Körper vom Schmelzpunkt 84—85° und 23,00% Chlorgehalt. Sie geben zu, dafs dieses Präparat von Chlorbrenzkatechin in unreinem Zustand vorlag, sie fanden es jedoch genügend identifiziert, nachdem noch das Bleisalz analysiert war. Diese Daten weichen von den meinen ziemlich stark ab, und sie bedürfen einer Erklärung. Es hat sich herausgestellt, dafs, wenn man nicht unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln arbeitet, sich immer ein Brenzkatechin mit wechselndem Wassergehalt bildet, und zwar ist es im wesentlichen $C_6H_3Cl(OH)_2 1/2 H_2O$, wie eine grofse Anzahl von Analysen, die ich im Laufe der Arbeit auszuführen gezwungen war, beweist. Beim Umkristallisieren aus Benzol, Chloroform oder Ligroïn erhält man das Hydrat unverändert wieder; die Bildung von Wassertropfen kann man beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensrohr deutlich beobachten. So gab z. B. ein wasserhaltiges Produkt nach Umkristallisieren aus Benzol folgendes Resultat:

0,1862 g Subst.: 0,1755 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH)_2 1/2 H_2O$. Ber.: 23,13% Cl.
Gef.: 23,30%.

Nach darauffolgendem Umkristallisieren aus Chloroform:

0,1902 g Subst.: 0,1801 g AgCl.
Gef.: 23,41% Cl.

Ein anderes Präparat von 23,55% Cl gab nach Umkristallisieren aus vier verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff) 23,39% Cl.

Ursprünglich lag der Gedanke nahe, dafs nicht in Reaktion getretenes Brenzkatechin die Ursache des zu geringen Chlorgehaltes sei. Dieses ist aber nicht der Fall; schon durch die verschiedene Löslichkeit hätte wahrscheinlich eine Trennung erwirkt werden müssen; ich habe aufserdem einen Reinigungsversuch angestellt,

1) Gaz. chim. ital. 28, I, 222 (1898).
2) Proceedings of the amer. Ac. of Arts and Sciences XXXVI, 213 (1900).

welcher sich auf die Verschiedenheit der Azidität gründete. Es ist bekannt, dafs der saure Charakter der Phenole durch Eintritt von Halogen erhöht wird; man kann zwei Phenole folglich durch Einwirkung einer ungenügenden Menge Alkali trennen, indem man den nicht gebundenen Teil mit Äther aufnimmt und den gebundenen Teil für sich nach Ansäuern isoliert:

38 g rohes Chlorbrenzkatechin wurden mit einer Alkalilösung versetzt, welche zwei Drittel der berechneten Menge KOH enthielt:

Aus der alkalischen Lösung extrahiert 10 g (I);
aus der angesäuerten Lösung extrahiert 24 g (II).
Das Ausgangsmaterial enthielt Cl: 23,65%;
die Fraktion I 23,34%;
die Fraktion II 23,55%.

Der Versuch zeigt deutlich, dafs Brenzkatechin nicht die Verunreinigung ist; dafür sind die Unterschiede zu gering; dafs der Chlorgehalt in I und II niederer ist als derjenige des Ausgangsmaterials erklärt sich einfach daraus, dafs eine wiederholte Behandlung mit Wasser während der Operation stattgefunden hat.

Das Wasser ist ziemlich fest gebunden; bei der Destillation des Rohprodukts, falls dieses wasserhaltig ist, erhält man keineswegs eine quantitative Ausbeute an wasserfreiem Material, sondern es findet sich ein beträchtlicher Teil als Hydrat in den Vorläufen; durch wiederholte Destillation dieser Vorläufe kann man die Ausbeute von wasserfreiem Chlorbrenzkatechin wesentlich erhöhen. Dieser Wassergehalt kann dabei jedoch sehr störend sein: es werden sehr ungleich, manchmal merkwürdig konstant, übergehende Destillate erhalten, welche dann ihrerseits wieder in tiefer und höher siedende Bestandteile zerfallen. Man könnte den Eindruck gewinnen, dafs man es mit einem Gemisch mehrerer Produkte zu tun hat; tatsächlich entsteht bei der Reaktion ein isomeres Brenzkatechin, jedoch in geringer Menge, und es kommt, falls vor der Destillation schon eine Umkristallisation stattgefunden hat, nicht in Betracht, da es viel leichter löslich ist. Hat man eine Umkristallisation oder eine Trennung durch Umfällen mit Gasolin aus Benzol ausgeführt, so erhält man ein Hydrat, welches bei einmaliger Destillation bereits eine befriedigende Ausbeute an reinem Chlorbrenzkatechin liefert. Der in der Folge angegebene Versuch gibt ein hinreichend genaues Bild der Verhältnisse. Der Körper gibt das Wasser im Exsikkator nicht ab; bei höherer Temperatur verliert er Wasser und verflüchtigt sich teilweise; es tritt aber auch beim längeren Erhitzen

eine Zersetzung ein, so dafs eine Bestimmung des Wassergehalts durch Gewichtsverlust nicht ausführbar ist. — Der folgende Versuch ist in gröfserem Mafsstab ausgeführt worden, in der Absicht, den isomeren Körper zu fassen.

1000 g Brenzkatechin wurden in zwei Portionen von 500 g in je 1500 g gewöhnlichen Äthers gelöst, und mit je 620 g (berechnet 614 g) SO_2Cl_2 versetzt. Für gute Verteilung war durch Anwendung des Frankensteinschen[1]) Rührers gesorgt. Nach Abdunsten des Äthers im Vacuum bei 50° erhielt ich 1492 g Rohprodukt (Theorie 1320 g).

Rohprodukt: 0,2202 g Subst.: 0,1875 AgCl.
$C_6H_3Cl(OH)_2$. Ber.: 24,57 Cl.
$C_6H_3Cl(OH)_2 1/2 H_2O$. Ber.: 23,13 Cl.
$C_6H_3Cl(OH)_2 H_2O$. Ber.: 21,84 Cl.
Gef.: 21,05 Cl.

A. Umkristallisation aus Benzol:

Fraktion I: 530 g
Fp. 80—84°.
0,2123 Subst.: 0,1990 AgCl.
Gef.: 23,18 Cl.

Fraktion II: 139 g.
Fp. 74—78°.
0,2115 Subst.: 0,1858 AgCl.
Gef.: 21,72 Cl.

Fraktion III: 18 g.
Fp. 76—78°.

Fraktion IV: 306 g.
Fp. 73—78°.

Fraktion V: 245 g.
Fp. Zusammenfallen bei 53°; allmähliche Verflüssigung bis 65°.
Der Rest blieb unkristallisiert.

B. Umkristallisation aus Ligroïn:

Von A I gibt Fp. 84—87,5°.
0,1800 Subst.: 0,1722 AgCl.
Gef.: 23,65 Cl.

Von A IV gibt Fp. 82—86°.
0,1979 Subst.: 0,1893 AgCl.
Gef.: 23,64 Cl.

1) Chem. Ztg. 20, 630 (1896).

C. Vacuumdestillation von 50 g der Kristallisation A I:

	Temperatur	Druck	Ölbad
Vorlauf:	135—138° (3 g)	10,5 mm	150—155°
Hauptfraktion:	138—140° (33 g)	10,5 mm	155—160°.

Kleiner Rückstand im Kolben.

Hauptfraktion: Fp. 90—91°.
0,1829 Subst.: 0,1800 AgCl.
Gef.: 24,34 Cl.

D. Umkristallisation der Hauptfraktion C I:

1. Aus ganz trockenem Benzol:
Fp. 90—91°.
0,1876 Subst.: 0,1863 AgCl.
Ber.: 24,57 Cl.
Gef.: 24,56 Cl.

2. Aus nicht getrocknetem $CHCl_3$:
0,2006 Subst.: 0,1931 AgCl.
Gef.: 23,80 Cl.

Die Ausbeute 1492 g entspricht, wenn man 1 Mol. Wasser hinzurechnet, der theoretischen (1489 g). [Der gewöhnliche Äther ist bekanntlich sehr feucht; aufserdem war Äther ebenfalls zurückgehalten; die Zahl mag daher nur zufällig so genau stimmen.] Bei der Umkristallisation aus Benzol gibt die Analyse der ersten Fraktion eine stimmende Zahl für $C_6H_3Cl(OH)_2{}^1/_2H_2O$, die folgende für $C_6H_3Cl(OH)_2H_2O$. Ähnliche Resultate habe ich auch häufig bei Vorläufen von Destillationen gefunden, so dafs mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Existenzfähigkeit dieser beiden Hydrate geschlossen werden kann. — Die Fusionstemperatur liegt innerhalb mehrerer Grade und sinkt bei fraktioniertem Auskristallisieren; nach der fünften bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein nicht mehr kristallisierendes Öl.

Die Destillation von A I gibt einen reinen Körper, der, aus trockenem Benzol umkristallisiert, seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Aus nicht speziell getrockneten Lösungsmitteln kristallisiert der Körper wieder wasserhaltig; der Chlorgehalt sinkt von 24,34% auf 23,80% Cl.

Parachlorbrenzkatechin bildet zwei Modifikationen. Es kristallisiert aus Benzol oder Chloroform in schuppenförmigen Blättchen, welche bei 90—91° schmelzen (nach Peratoner 80 bis 81°). Erwärmt man nach dem Erstarren wieder zum Schmelzen, so ist gewöhnlich die ganze Masse bereits bei 59—61° geschmolzen. Ist ein kleiner Teil fest geblieben, so kann man beobachten, wie wieder Kristallisation, auch bei steigender Temperatur, von diesem Punkt ausgeht und sich verbreitet: es bildet sich die beständigere Modifikation, welche erst wieder bei 90° flüssig wird. Der Siedepunkt liegt unter 8,5 mm und 155—160° Badtemperatur bei 136 bis 136,5°, unter 10,5 mm und 155—160° Badtemperatur bei 139—139,5°.

Bei der Destillation bildet sich häufig an den Wandungen des Brühlschen Apparats ein Belag des Körpers, welcher hier in rosettenförmigen Aggregaten auftritt. Prismenform habe ich beim Umkristallisieren aus CS_2 sowie beim Erstarren des Schmelzflusses beobachten können. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man verästelte Gebilde oder dicke Massen, welche sich aus konzentrisch gruppierten Nadeln zusammensetzen.

Die Reaktionen sind denen des Brenzkatechins ähnlich; mit $FeCl_3$ erhält man eine smaragdgrüne Färbung, welche beim Versetzen mit Soda in dunkelrot, mit Natriumacetat in blau und bei Anwendung von Überschufs in rotviolett übergeht. Bleizuckerlösung erzeugt einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher sich sofort bei Zusatz von Essigsäure löst. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt eine tief gelbrote Färbung und eine heftige Reaktion unter Entwicklung nitroser Dämpfe.

In Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin ist p-Chlorbrenzkatechin spielend löslich, nicht leicht in kaltem Benzol oder Chloroform (Unterschied von Brenzkatechin, welches in diesen beiden Lösungsmitteln, sowie Wasser viel schwerer löslich ist), löst sich jedoch sofort beim Erwärmen. Diese beiden Flüssigkeiten, sowie Schwefelkohlenstoff eignen sich am besten zum Umkristallisieren. Niedrigsiedendes und hochsiedendes Ligroïn lösen kaum in der Kälte, leichter beim Erhitzen. Die Substanz ist auch mit Wasser und Benzoldämpfen etwas flüchtig, man kann sie durch die Eisenchloridreaktion nachweisen. Die Haut wird stark dunkel gefärbt.

Diacetat. Diese Verbindung entsteht aus dem Brenzkatechin durch Auflösen in 2 Mol. Acetanhydrid und Zusatz von wenig H_2SO_4.

Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch, welches im Vacuum von 7,5 mm bei 145—147° siedet (Ölbad 170°). Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther mischbar.

0,1788 g Subst.: 0,1104 g AgCl.

Ber.: 15,54 Cl.
Gef.: 15,27 Cl.

Dimethyläther. Das durch Chlorieren von Veratrol von Peratoner[1]) dargestellte Monochlorveratrol kann man auch erhalten, indem man die methylalkoholische Lösung des Brenzkatechins mit Methylsulfat versetzt und Natronlauge zutropfen läfst. Es ist ein farbloses Öl, welches in der Kältemischung nicht erstarrt. Siedepunkt 239—240° bei 714 mm (nach Peratoner 242,4° bei 763 mm).

Dibenzoat. 3,5 g Chlorbrenzkatechin wurden in der achtfachen Menge Pyridin gelöst und 6,8 g (2 Mol.) Benzoylchlorid tropfenweise unter guter Kühlung eingetragen. Beim Eingiefsen in verdünnte H_2SO_4 scheidet sich das Produkt als Öl ab. Mit Äther aufgelöst und gründlich mit verd. NaOH und Wasser gewaschen, erhält man ein Rohprodukt in quantitativer Ausbeute vom Fp 94 bis 95°, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther rein ist. Fp. 96—97°.

Der Körper kristallisiert in feinen weifsen Nädelchen, besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol.

0,2053 g Subst.: 0,0849 g AgCl.

Ber.: 10,07 Cl.
Gef.: 10,22 Cl.

Orthochlorbrenzkatechin

entsteht in geringer Menge neben dem Isomeren bei der Chlorierung von Brenzkatechin mit Sulfurylchlorid. Es unterscheidet sich von diesem durch gröfsere Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln und Flüchtigkeit. Es befindet sich daher in den Mutterlaugen.

1) Gaz. chim. ital. 28, I, 232 (1898).

Der bereits besprochene Versuch, bei welchem 1000 g Brenzkatechin verarbeitet wurden, hatte aus Benzol fünf Kristallisationen geliefert; nachher war aus der Lauge keine Abscheidung mehr zu erreichen, selbst beim vollkommenen Abdunsten des Benzols hinterblieb nur ein Öl, welches innerhalb mehrerer Tage keine Kristallisation zeigte. Ich habe dasselbe der Destillation unterworfen und will hier die genauen Zahlen angeben. Für die Reindarstellung war eine erhebliche Anzahl von weiteren Destillationen erforderlich.

		Öl: 115 g	
Fraktionen	Siedetemperatur	Druck	Bad
I (10 g)	117—118°	7,5 mm	160°
II (10 g)	118—130°	12,0 mm	160—170°
III (5,5 g)	130—145°	12,0 mm	175°
IV (12,7 g)	137—140°	12,0 mm	180°
V (9 g)	140—150°	12,0 mm	200°

47,2 g im ganzen.

Im Kolben blieb eine beträchtliche Menge teerartiger verkohlter Substanz zurück. Wie ersichtlich ist hier ein Gemisch von hoch- und tiefsiedendem Körper vorhanden. Die Siedetemperatur der Fraktion I fiel auffallend bei der nächsten Destillation:

Fraktionen	Siedetemperatur	Druck	Bad
I (1 g)	105—107°	8,0 mm	125—130°
II (3,8 g)	107—110°	7,5 mm	130—135°
III (1,7 g)	110—120°	7,5 mm	135—150°

Während bei der ersten Destillation die Fraktionen I—III flüssig blieben, waren bei der zweiten sämtliche nach kurzer Zeit erstarrt.

Durch systematische Anreicherung der niedrigsiedenden Bestandteile habe ich 10 g Orthochlorbrenzkatechin erhalten. Dieses entspricht ungefähr einer Ausbeute von 1%. Zieht man jedoch die Verluste in Betracht, die während der ansehnlichen Reihe von Prozeduren entstehen, besonders bei der Destillation im Brühlschen Apparat, so mufs man doch wohl die Bildung von 2—3% dieses Isomeren bei der Chlorierung von Brenzkatechin mittels SO_2Cl_2 annehmen. Diese Vermutung wird auch dadurch unterstützt, dafs ein tiefsiedender Bestandteil regelmäfsig auch beim Arbeiten mit kleineren Mengen (50—100 g) beobachtet worden ist.

Beschreibung des o-Chlorbrenzkatechins. Aus Petroläther erhält man es in kleinen weifsen Schuppen, welche bei 46—48° schmelzen. Sie sind in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig spielend leicht löslich, etwas weniger leicht in $CHCl_3$ und Schwefelkohlenstoff. In Petroläther und Ligroïn löst sich der Körper schwer in der Kälte, leicht in der Hitze. An der Luft zerfliefst er nach einiger Zeit unter Aufnahme von Wasser. Die Flüchtigkeit ist wie zu erwarten gröfser als die des Isomeren; in der Eisenchloridreaktion unterscheidet er sich ein wenig von diesem: es entsteht nicht eine smaragdgrüne, sondern eine blaugrüne Färbung, welche beim Zufügen von Sodalösung in ein helleres, leuchtendes Rot übergeht. Die Färbung, welche Na-acetat hervorruft, ist dieselbe, wie bei der p-Verbindung. Bleiacetat erzeugt einen flockigen Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure.

Über die Hydratbildung kann ich leider keine genauen Angaben machen. Der Körper läfst sich in wasserhaltigem Zustand nicht umkristallisieren; er bleibt im Lösungsmittel gelöst und scheidet sich dann selbst beim vollständigen Eindunsten als Öl ab. Ich halte jedoch die Hydratbildung nach verschiedenen Analysen und dem Verhalten beim Erhitzen für sehr wahrscheinlich. Zum Beispiel gab eine bei der Destillation zwischen 109—112° übergehende Fraktion (15 mm Druck, 140—155° Bad) 23,44% und 23,35% Cl; eine andere Fraktion 105,5—108,5° (9—10 mm, 125° Bad) 23,80% Cl. Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für $\frac{1}{2}$ Hydrat.

Der reine Körper siedet bei 110—111° (Druck 11 mm, Ölbad 135°).

0,1547 g Subst.: 0,1517 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH)_2$. Ber.: 24,57 Cl.

Gef.: 24,25 Cl.

Dibenzoat. Die Darstellung dieser Verbindung ist identisch mit der des früher beschriebenen Benzoats. Man erhält durch Eingiefsen in verdünnte H_2SO_4 ein bald erstarrendes Öl, welches nach Reinigung vorteilhaft aus Äther oder Ligroïn umkristallisiert werden kann. Fp. 108—109°. Kleine Nädelchen, zeigt weder Geruch, noch Geschmack. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Alkohol (Unterschied vom Isomeren), jedoch sofort beim Erwärmen.

0,1906 g Subst.: 0,0764 g AgCl.

Ber.: 10,07 Cl.

Gef.: 9,91 Cl.

Dichlorbrenzkatechin.

Diese von Peratoner beschriebene Verbindung wird auf dieselbe Weise wie das Monochlorbrenzkatechin dargestellt. Läfst man statt 1 Molekül 2 Moleküle SO_2Cl_2 auf Brenzkatechin einwirken, so tritt das zweite Cl - Atom in die p-Stellung zum zweiten Hydroxyl. Man gelangt zu demselben Körper, wenn man 1 Mol. SO_2Cl_2 auf p-Chlorbrenzkatechin wirken läfst. Diese Angaben Peratoners habe ich bestätigen können, nur bin ich auf eine starke Abweichung beim Fusionspunkt gestofsen. Über die Darstellungsweise ist nichts hinzuzufügen, nur möchte ich bemerken, dafs beim Abdunsten des Lösungsmittels hohe Temperaturen zu vermeiden sind, da das Produkt bedeutend leichter zersetzlich ist, und zwar unter Abspaltung von HCl. Das Rohprodukt, erst ölig, scheidet bald Kristalle ab; die Kristallisation ist jedoch nicht vollständig, es haftet ihr immer eine ziemliche Menge Öl an. Durch Nachwaschen auf der Nutsche mit Benzol, oder einmalige Kristallisation aus Benzol oder besser Chloroform, erhält man ein Präparat, welches bei verschiedenen Kristallisationen ungleich zwischen 108 bis 114° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. (Aus 50 g Brenzkatechin werden gewöhnlich 65 g Dichlorbrenzkatechin erhalten.)

Ich habe versucht die Mutterlauge zu verarbeiten, es ist mir aber nicht gelungen einen einheitlichen Körper zu gewinnen. Bei den vielen möglichen Isomeren, schien es auch geraten, wenigstens einige davon auf anderem Wege vorher kennen zu lernen.

Durch mehrfaches Umkristallisieren erhält man das Hauptprodukt der Chlorierung rein. Fp. 116—117° (105—106° nach Peratoner).

Beschreibung: Dichlorbrenzkatechin kristallisiert in farblosen, undurchsichtigen Prismen, die gewöhnlich nicht sehr schön ausgebildet sind. Die wäfsrige Lösung gibt mit Eisenchlorid, Soda und Natriumacetat dieselben Färbungen wie das Monoderivat. Den Angaben Peratoners ist folgendes noch hinzuzufügen. Beim Erhitzen im Reagensrohr spaltet Dichlorbrenzkatechin Salzsäure ab und gibt beim Erkalten einen schön kristallisierenden Körper; bei stärkerem Erhitzen wird es vollkommen zersetzt. Mäfsig verdünnte HNO_3 gibt gelb-rote Färbung; konzentrierte HNO_3 reagiert heftig unter Ausstofsen von Stickoxydgasen und tief gelbroter Färbung; diese wird nach der Reaktion heller, schliefslich hellgelb und nach

längerem Stehen scheiden sich breite farblose Blätter ab. Diese lassen sich aus Wasser gut umkristallisieren: es kommen prismatische Nadeln heraus mit scharf abgegrenzten Flächen. Sie enthalten Chlor und Stickstoff: es hat wahrscheinlich eine Sprengung des Ringes und zugleich eine Nitrierung stattgefunden. Die Kristalle geben beim Erwärmen zunächst Wasser ab, welches sauer reagiert, und es erfolgt mit grofser Kraft eine neue Kristallisation; diese zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und es bilden sich an den oberen kühlen Teilen des Rohres Kristalle. Eine ähnliche Reaktion gibt übrigens auch das nichtsubstituierte Brenzkatechin; ich habe jedoch die weitere Untersuchung unterlassen.

Dichlorbrenzkatechin läfst sich nicht destillieren; es findet auch im Vacuum der gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe eine vollständige Zersetzung bei höherer Temperatur statt. Es verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure; die Titration mit $\frac{1}{10}$ N. KOH ist aber nicht sehr scharf, es entstehen Färbungen, die das Erkennen des Umschlags von Phenolphtaleïn stören. Man kann jedoch durch einige Übung annähernde Resultate erzielen. So gaben

0,1574 g Subst. mit $\frac{1}{10}$ N. KOH titriert

bei 8,8 ccm ein rötliches Gelb,
bei 10,6 ccm ein starkes rötliches Gelb,
bei 12,05 ccm den Umschlag des Indikators.
Äquivalentgewicht: Ber.: 179.
Gef.: 179,5.

In den meisten Lösungsmitteln ist das Dichlorbrenzkatechin leicht löslich wie auch die Monoderivate, jedoch schwerer als diese. In Wasser ist es nur ziemlich leicht löslich: die Kristalle werden bei Berührung mit Wasser matt; in der Wärme lösen sie sich sehr leicht. Die Lösung wird beim längeren Stehen, besonders wenn sie dem Licht ausgesetzt ist, gelb; es tritt anscheinend eine Zersetzung ein. In Petroläther und Ligroïn ist Dichlorbrenzkatechin schwer löslich; zur Kristallisation eignen sich $CHCl_3$ und CS_2 am besten. Reine Kristalle halten sich an der Luft unverändert.

I. 0,1748 g Subst.: 0,2791 g AgCl,
II. 0,1997 g Subst.: 0,3184 g AgCl.
$C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Ber.: 39,66 Cl.
Gef.: I. 39,48 Cl,
II. 39,43 Cl.

Hydratbildung. Dichlorbrenzkatechin kristallisiert aus Wasser oder verdünnter H_2SO_4 mit $1/2$ Mol. Wasser in kleinen rhomboederförmigen Kristallen, welche stark glänzende Flächen zeigen. Diese Hydratbildung ist von Peratoner übersehen worden. An der Luft wird das Wasser nicht abgegeben, auch nicht im evac. Exsikkator. Beim Erhitzen im Reagensrohr kann man die Bildung von Wassertropfen an den Wandungen beobachten. Eine Wasserbestimmung durch Gewichtsverlust bei höherer Temperatur ist nicht ausführbar, da Zersetzung eintritt. Die Verbindung hat keinen genauen Schmelzpunkt. Die Verflüssigung findet allmählich zwischen 80 und 90° statt, kleine Teile bleiben über 100° fest.

0,1870 g Subst.: 0,2850 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH)_2 1/2 H_2O$. Ber.: 37,76 Cl.
Gef.: 37,68 Cl.

In einem Falle habe ich aus nicht getrocknetem Chloroform neben dem wasserfreien Körper sehr schöne grofse Kristalle erhalten, die in ihrem Verhalten den vorhergehenden durchaus identisch waren. Die Analyse deutete indessen auf einen niedereren Wassergehalt.

0,1760 g Subst.: 0,2734 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH)_2 1/4 H_2O$. Ber.: 38,69 Cl.
Gef.: 38,41 Cl.

0,4876 g gaben im Toluolbad bereits nach einer Viertelstunde eine Abnahme von 0,035 g; dieses entspricht 7,1% (berechnet für $1/4 H_2O$ ist 2,5%). Es hat daneben Abspaltung von HCl stattgefunden (durch Lackmus nachgewiesen). Die Substanz war bei dieser Temperatur natürlich geschmolzen: die Flüssigkeit ist erst farblos, sie wird jedoch bei fortschreitender Zersetzung immer dunkler unter Blasenentwicklung, schliefslich tiefbraun und gibt beim Erkalten einen schmierigen festen Rückstand.

Verbindung mit Essigsäure. Löst man Dichlorbrenzkatechin in Eisessig und läfst langsam im Exsikkator über Kali verdunsten, so scheiden sich derbe würfelförmige Prismen aus. Diese sind eine Verbindung mit Eisessig. Sie geben die Essigsäure an der Luft vollkommen ab und verwittern. Ich habe sie auf Fliefspapier gut abgepreſst und titriert (Phenolphtaleïn).

0,1562 g Subst.: 12,44 ccm $\frac{1}{10}$ N. KOH.

Äquivalentgewicht:

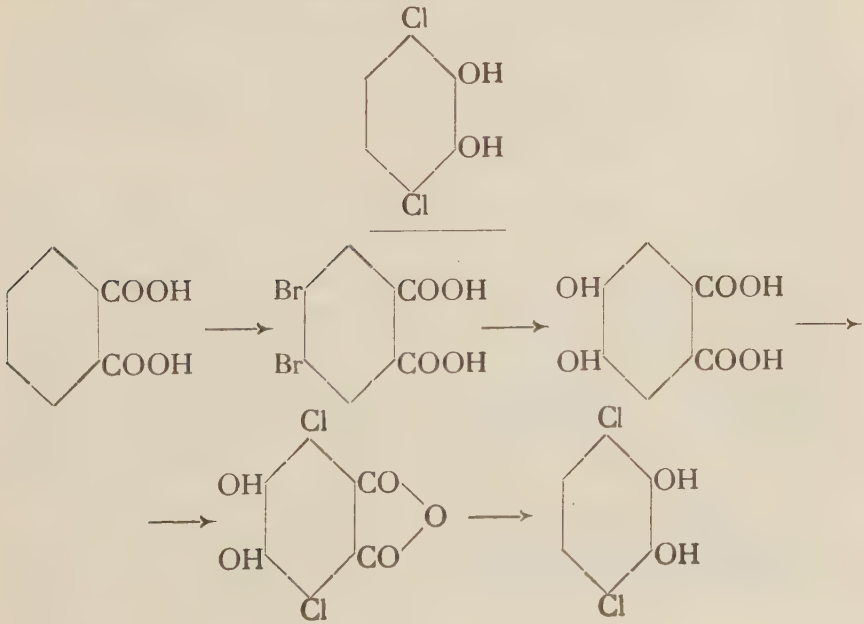
$C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Ber.: 179.
$C_6H_2Cl_2(OH) . C_2O_2H_4$. Ber.: 119,5.
Gef.: 125,0.

Dimethyläther. Das Dichlorveratrol habe ich durch Methylierung mit Methylsulfat und Alkali in methylalkoholischer Lösung erhalten. Ich fand übereinstimmend mit Peratoner den Fp. 85½ bis 86½°. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen Nädelchen, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Das Dibenzoat entsteht glatt mit $C_6H_5 . COCl$ nach der Pyridinmethode in quantitativer Ausbeute. Es ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther rein und erscheint in glänzenden durchsichtigen rhomboïden Tafeln oder Prismen. Sie sind in Äther ziemlich löslich, wenig in kaltem Alkohol, doch leicht in der Wärme. Fp. 140—140,5°.

0,1835 g Subst.: 0,1348 g AgCl.
Ber.: 18,34 Cl.
Gef.: 18,17 Cl.

Versuch zur Darstellung von o-o-Dichlorbrenzkatechin



Dibromphtalsäure. Die Säure wird nach dem Verfahren von Juvalta D. R. P. Nr. 50117 dargestellt durch Bromierung von Phtalsäureanhydrid mit Brom in Oleum von 50—60% Anhydridgehalt. Sie bildet nach Juvalta perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 200° schmelzen, indem sie in Anhydrid übergeht. F. O. Blümlein[1]) hat denselben Körper durch Oxydation von Pentabromnaphtol erhalten, seidenglänzende Nadeln aus Wasser, sternförmig gruppierte Nadeln aus Äther-Petroläther, welche unter Aufschäumen bei 206° schmelzen. O. Brück[2]), der die Konstitution feststellte, gibt 209—210° (die Angabe 200—210° wird wohl auf einem Druckfehler beruhen) als Schmelzpunkt an, denjenigen des Anhydrids bei 213—215°. Th. Zincke und Fries[3]) schliefslich sind zu demselben Resultat gekommen, sie fanden den Fp. 209° für die Säure, 213—214° für Anhydrid; ihnen gelang die Darstellung durch Erhitzen von Tetrabrom-2,3-dioxynaphtalin mit konzentrierter Salpetersäure.

Ich habe die Säure nach den Angaben des Patents von Juvalta dargestellt durch Einwirkung von 130 g Brom auf 100 g Phtalsäureanhydrid, gelöst in 300 g Oleum von ca. 60% Anhydridgehalt. Die Temperatur wird so lange auf 70° gehalten, als noch flüssiges Brom vorhanden ist, was zwei bis drei Tage in Anspruch nimmt; sie wird dann gesteigert und kurze Zeit auf 200° gehalten. Den durch Eingiefsen in Eiswasser erhaltenen Kristallkuchen habe ich mehrfach aus Ameisensäure umkristallisiert und zur Kalischmelze verwendet. Ameisensäure hat sich als vorzügliches Kristallisationsmittel für die substituierten Phtalsäuren sowie Protokatechusäuren im Laufe dieser Arbeit bewährt.

Dioxyphtalsäure. Die Schmelze ist zuerst von O. Brück (l. c.) ausgeführt worden. Da sie jedoch nicht näher beschrieben ist, möchte ich bemerken, dafs zwischen 180—200° ein Aufschäumen stattfindet, welches häufig sehr plötzlich auftritt, weshalb mit dem Erhitzen vorsichtig vorgeschritten werden mufs, sobald man bei dieser Temperatur angelangt ist. Nachdem die Reaktion sich gelegt hat, treibt man die Temperatur noch einige Zeit auf 220—230° und läfst dann den Tiegel im Exsikkator erkalten. Ich habe jeweils 40 g

1) Berl. Ber. 17, 2491 (1884).
2) Berl. Ber. 34, 2741 (1904).
3) Lieb. Ann. 234, 365.

Dibromphtalsäure mit 180 g KOH (sechsfache Menge) unter Zufügung von wenig Wasser verschmolzen. In der weiteren Verarbeitung bin ich von der Brückschen Vorschrift nur insofern gewichen, als ich KCl nicht mit Alkohol fällte, sondern gleich auf dem Wasserbad eindunstete und den getrockneten gepulverten Rückstand mit Äther extrahierte.

Dichlordioxyphtalsäureanhydrid. Dieses habe ich durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Dioxyphtalsäure in Eisessig erhalten. Die Substitution der beiden Wasserstoffatome im Kern der Normetahemipinsäure erfolgt nicht glatt. Wendet man die theoretisch notwendige Menge Chlor an, so entstehen nur ungenügend chlorierte Produkte, welche in der Eisessiglösung gelöst bleiben; es entweicht neben HCl auch unverbrauchtes Chlor. Ich habe gewöhnlich dreifachen Überschufs an Chlor angewandt. 5 g $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ werden in 20 g Eisessig gelöst und die betreffende Menge Chlor (nach Graebe aus $KMnO_4$ und konz. HCl dargestellt) eingeleitet. Die Lösung, welche erst dunkel gefärbt ist, wird immer heller und ist schliefslich rein hellgelb. Gegen Ende der Reaktion, oder erst nach längerem Stehen scheiden sich kleine glänzende Kristalle ab. Die Kristallmasse wird abgesaugt und mit wenig reinem Eisessig nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 2,6 g.

Die aus Ameisensäure umkristallisierten Kristalle ändern sich sofort, wenn man sie in Berührung mit Wasser bringt, und verlieren ihren Glanz; sie lösen sich nicht leicht in der Kälte, doch sofort in der Wärme, und zwar gelb tingierend. Fügt man zu der festen Substanz Sodalösung, so entsteht ein gelbes grobkristallinisches Salz (charakteristische Kristalle), welches sich auf weiteren Zusatz mit gelbroter Farbe löst; diese schlägt beim Versetzen mit verdünnter Essigsäure in Gelb um, kehrt jedoch durch Alkalischmachen mit Soda wieder zurück. Dagegen verschwindet die gelbrote Farbe der Sodalösung beim Hinzugeben von verd. NaOH und kehrt beim Ansäuern mit Essigsäure nicht wieder (ebensowenig erscheint eine gelbe Färbung); die Lösung bleibt farblos. Wenig Natronlauge bildet auch zuerst ein gelbes Salz, welches sich in mehr NaOH farblos löst. $FeCl_3$ erzeugt eine dunkelgrüne Farbe, welche durch Soda in rotgelb übergeht.

Der Körper kristallisiert in rhombisch ausgebildeten Tafeln, welche manchmal prismatisch verlängert auftreten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt er sich immer intensiver gelb; diese

Färbung verschwindet plötzlich gegen 225°. Die nun farblose Masse schmilzt bei 250—252°. Das Dichlordioxyphtalsäureanhydrid ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, sehr leicht in der Wärme, sehr leicht in Äther und Alkohol, in letzterem mit gelber Farbe.

I. 0,1478 g Subst.: 0,2071 g CO_2, 0,0118 g H_2O,
II. 0,1626 g Subst.: 0,1891 g AgCl.

$C_8Cl_2H_2O_5$.	Ber.:	I.	II.
	C 38,55	38,22	
	H 0,80	1,12	
	Cl 28,51		28,75.

Die Titration ist schwierig auszuführen wegen der Färbungen, welche in alkalischer Lösung auftreten. Der Körper kann gewissermafsen als eigner Indikator dienen, jedoch sind die Übergänge nicht scharf.

0,1700 g Subst. mit $\frac{1}{10}$ N. KOH titriert geben bei:

1. 11,9 ccm Umschlag nahe in Orange,
2. 12,2 ccm deutlicher Umschlag in Rotorange,
3. 13,4 ccm ganz rot,
4. 21,0 ccm (zirka) Umschlag des Indikators (Phenolphtaleïn) sicher.

Äquivalentgewicht	einbasisch, ber.:	249
„	zweibasisch, „	124,5
„	dreibasisch, „	83,0
	gef.: 1.	142,8
	„ 2.	139,3
	„ 3.	126,9
	„ 4.	80,9

Daraus ist zu ersehen, dafs die Färbung immer mehr in Tieforange übergeht, je mehr die Carboxylgruppen neutralisiert werden, dafs sie in deutliches Rot übergehen, sobald die Neutralisation dieser Gruppen vollständig ist. Der Umschlag des Indikators erfolgt erst nach Sättigung des einen Hydroxyls, welches ebenfalls sauer reagiert.

Abspalten der Carboxylgruppen. Die aussichtsreichste Methode ist wohl die Behandlung mit konzentrierten oder verdünnten Säuren im Einschmelzrohr. Ich habe 10% HCl verwendet, da bei

höherer Konzentration leicht Verkohlung eintritt. Diese tritt auch ein, wenn man die Temperatur über 200° steigen läfst. Es scheidet sich dann eine ölige schwarze Masse am Boden ab, die sich nur mit schlechten Erfolgen bearbeiten läfst.

Hält man die Temperatur während zwei Stunden auf 150° oder während einer Stunde auf 200°, so ist die Lösung nur wenig gelb gefärbt. Läfst man den Röhreninhalt nach dem Erkalten einige Zeit stehen, so beginnt eine Kristallisation, welche sich schnell in verästelten Gebilden in der ganzen Flüssigkeit ausbreitet. Die Menge, scheinbar bedeutend, ist dem Gewicht nach gering. Ich erhielt aus 2,5 g Dichlordioxyphtalsäureanhydrid, welche in 12 ccm 10% HCl gelöst waren, nur 0,55 g. —

Dieser Körper verhält sich durchaus wie ein Brenzkatechin; er löst sich leicht in heifsem Wasser und kristallisiert daraus in Büscheln von haarfeinen, mikroskopischen Prismen. Beim Erhitzen gibt er zuerst Wasser ab, bei stärkerem Erhitzen Chlorwasserstoffsäure und erstarrt dann wieder in schöner Kristallisation. Mit Sodalösung wird keine Kohlensäure entwickelt. Eisenchlorid ruft tiefblaue Farbe hervor, welche durch Natriumacetat in Rotviolett übergeht. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, wie es immer der Fall ist bei wasserhaltigen Brenzkatechinen, er liegt zwischen 80 und 90°.

Leider gab die Analyse des Rohprodukts ganz unerklärliche Zahlen:

$C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Ber.: C 40,22; H 2,23; Cl 39,66.
Gef.: I. Cl 43,23.
II. Cl 43,15.
III. C 35,46; H 1,67,

woraus die Atomverhältnisse

$C_{4,88}$ $H_{2,76}$ $O_{2,02}$ Cl_2
$C_{7,82}$ $H_{4,14}$ $O_{3,02}$ Cl_3

berechnet werden.

Aus der Mutterlauge läfst sich ein zweiter Körper gewinnen, der in seinem Verhalten von dem soeben beschriebenen durchaus verschieden ist. Durch erschöpfendes Ausäthern erhält man 1 g einer Substanz, die bald nach dem Verdunsten des Äthers in kleinen Warzen kristallisiert. Übergiefst man eine Probe davon mit Sodalösung, so erfolgt deutlich Kohlensäureentwicklung: es liegt also anscheinend eine Säure vor. Bei Erhitzen im Reagensrohr tritt

Verflüssigung und gleichzeitig Blasenentwicklung ein (keine HCl); es entsteht eine neue Verbindung, deren Schmelzpunkt tiefer liegt. Der Körper ist in Wasser spielend löslich; er läfst sich aus Ameisensäure gut umkristallisieren und zeigt den Fusionspunkt 219,5 bis 220,5°. Nach den Reaktionen urteilend, würde man auf eine Protokatechusäure schliefsen. Die Bildung von Protokatechusäure neben Brenzkatechin aus der Phtalsäure wäre durchaus natürlich gewesen, die Analyse ergab indessen, dafs nicht Dichlorprotokatechusäure gebildet war.

$C_6HCl_2(OH)_2CO_2H$. Ber.: 31,84 Cl.
Gef.: 19,99 Cl.

Weitere Chlorierung des Brenzkatechins.

Die ersten Stufen, welche bei der Chlorierung von Brenzkatechin durch freies Chlor entstehen, sind nicht untersucht worden; es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs auch hier die Hydroxylgruppen hauptsächlich die Substitution in p-Stellung veranlassen.

Cousin[1]) beschreibt ein Trichlorbrenzkatechin, welches er durch Vermischen von Brenzkatechin in Eisessig mit einer Lösung von Cl in Eisessig erhielt; diese Lösung enthielt statt 3 Mol. nur 5½ Atome Cl, um die Bildung von Tetrachlorbrenzkatechin zu vermeiden. Die Verbindung kristallisiert nach Cousin mit 1 Mol. Wasser und verliert die Hälfte davon im evacuierten Exsikkator über H_2SO_4, jedoch nicht über $CaCl_2$. Das Hydrat $C_5HCl_3(OH)H_2O$ schmilzt (nach Cousin) bei 105°, das Halbhydrat bei 134—135°. C. L. Jackson[2]) hat denselben Körper mittels Chlorjod erhalten, findet jedoch als ersten Fusionspunkt 115°, ohne sich die Differenz erklären zu können. Ich habe denselben Körper durch Chlorieren von Dichlorbrenzkatechin mit 1 Mol. Cl in Eisessig erhalten. Ich fand, dafs man den Fusionspunkt nicht so genau angeben kann, wie die genannten Autoren, sondern dafs die Verflüssigung, wie ja auch bei den bisher erwähnten Hydraten, wechselnd war und oft innerhalb mehrerer Grade stattfand. Ich habe gewöhnlich 106—109° gefunden. Ich möchte auch bemerken, dafs der Wasserverlust über H_2SO_4 nicht genau ½ Mol. H_2O beträgt, sondern dafs die Gewichts-

1) Ann. de chim. et phys. [7] 13, 480 (1898).
2) Amer. chem. J. 35, 519 (1906).

abnahme fortschreitet, wenn auch sehr langsam. Den Chlorgehalt habe ich dementsprechend etwas höher gefunden:

$C_6HCl_3(OH)_2 1/2 H_2O$. Ber.: 47,87 Cl.
Gef.: 48,57 Cl.

Von den beiden möglichen Trichlorbrenzkatechinen gelangt man also durch Chlorieren zu dem Körper, der die Stellungen 1, 2, 3, 4, 5 besetzt hat. Den anderen kann man sehr wahrscheinlich, über die Protokatechusäure gehend, darstellen, da hier eine p-Stellung besetzt ist. Der Ersatz der drei Wasserstoffatome im Kern findet hier aber nicht ohne weiteres statt. In der Kälte wird die durch die Hydroxylgruppen bereits gelockerte Carboxylgruppe hinausgedrängt und man gelangt zum Tetrachlorbrenzkatechin. Die Beobachtung ist auch von Menke und Bentley[1]) gemacht worden, welche beim Chlorieren von Protokatechusäure in alkoholischer Lösung Tetrachlorbrenzkatechin erhielten. Bei höherer Temperatur scheint der Eintritt erleichtert zu werden. Man ist jedoch gezwungen, einen grofsen Überschufs von Cl anzuwenden, da sonst der Ersatz unvollständig ist. So gaben zum Beispiel 5 g Protokatechusäure mit 7 Atomen Cl (statt 6) in 20 g Eisessig eine Dichlorprotokatechusäure, welche gelöst blieb. Sie scheint einem von Mazzara[2]) beschriebenen Körper zu entsprechen. Roh Fp. 219—221° (nach Mazzara 220—221°).

Rohprodukt: $C_6HCl_2(OH)_2CO_2O$. Ber.: 31,84 Cl.
Gef.: 31,29 Cl.

Läfst man weitere 3 Atome Cl einwirken, so tritt noch ein Chlor ein. Ich habe das Rohprodukt nicht weiter verarbeitet; dieses schmilzt ungenau bei 187—190°.

Rohprodukt: $CCl_3(OH)_2CO_2H$. Ber.: 41,36 Cl.
Gef.: 40,41 Cl.

Tetrachlorbrenzkatechin.

Das Endprodukt der Chlorierung vor dem Übergang in das chinoïde System ist das Tetrachlorbrenzkatechin, welches von Zincke (l. c.) entdeckt wurde.

---

1) J. of Amer. Soc. 20, 317.
2) Gaz. chim. ital. 32, I, 556 (1902).

Ich habe einiges den Beobachtungen Zinckes hinzuzufügen, namentlich über die Verbindungen mit Wasser und Essigsäure. Für analytische Bestimmungen kann man sich hier statt der Elementaranalyse der Titration mit $\frac{1}{10}$ N. KOH und Phenolphtaleïn als Indikator bedienen. Der Umschlag ist sehr scharf und wird kaum durch eine rötliche Nüance, welche die Lösung gegen Ende der Sättigung annimmt, gestört. Als Lösungsmittel nimmt man verdünnten Alkohol.

Hydrate. Tetrachlorbrenzkatechin kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser und ist in diesem Zustande luftkonstant. [L. C. Jackson und Boswell[1]) haben ebenfalls dieses Hydrat erhalten und durch Trocknen bei 110° das Kristallwasser entfernt.] Im Exsikkator über $CaCl_2$ gibt es $^1/_2H_2O$ ab, die zweite Hälfte wird erst bei 70—80° im Trockenschrank abgegeben. (Höhere Temperatur ist nicht erforderlich und wirkt auf die Dauer zersetzend.) Der wasserfreie Körper nimmt, an der Luft aufgestellt, wieder 1 Mol. Wasser auf.

0,1831 g Subst. brauchen 6,8 ccm $\frac{1}{10}$ N. KOH.

Äquivalentgewicht: $C_6Cl_4(OH)_2H_2O$. Ber.: 266.
Gef.: 269,2.

I. 0,7500 g Subst. geben im Exsikkator ab 0,0191 g H_2O.
II. 0,1202 g Subst. geben im Exsikkator ab 0,0039 g H_2O.

$^1/_2H_2O$. Ber.: 3,38.
Gef.: I. 2,54.
Gef.: II. 3,23.

I. 0,1565 g exsikk. trocken 0,3495 g AgCl.
II. 0,1490 g exsikk. trocken 0,3339 g AgCl.

$C_6Cl_4(OH)_2{}^1/_2H_2O$. Ber.: 55,26.
Gef.: I. 55,22.
Gef.: II. 55,41.

I. 0,1871 g Halbhydrat 70—80° geben ab 0,0072 g H_2O.
II. 0,1936 g Halbhydrat 70—80° geben ab 0,0067 g H_2O.

$^1/_2H_2O$. Ber.: 3,50.
Gef.: I. 3,84.
Gef.: II. 3,46.

1) Am. chem. J. 35, 528 (1906).

0,1869 g wasserfrei 0,4318 g AgCl.

$C_6Cl_4(OH)_2$. Ber.: 57,26.
Gef.: 57,13.

0,2929 g wasserfreies nehmen an Luft auf 0,0217 g H_2O.

Ber.: 6,76.
Gef.: 6,89.

Verbindung mit Essigsäure. Tetrachlorbrenzkatechin kristallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Essigsäure. Zincke (l. c.) hat schon beobachtet, dafs diese sehr stark zurückgehalten wird. Sie ist sogar derart fest gebunden, dafs man beim Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroïn dieselbe Verbindung unverändert zurückerhält. Sie zeigt einen charakteristischen Schmelzpunkt bei 123 bis 124° (während Tetrachlorbrenzkatechin bei 194—195° schmilzt). Sie verwittert beim Liegen an der Luft, schneller im Exsikkator über Kali. Sie hält sich unverändert in geschlossenen Gefäfsen. Gegenüber Alkalien ist das Verhalten dasjenige einer zweibasischen Säure:

I. 0,1658 g Subst., aus Eisessig verbr. 10,7 ccm $\frac{1}{10}$N. KOH.

II. 0,1249 g Subst., aus Ligroïn verbr. 8,2 ccm $\frac{1}{10}$N. KOH.

Äquivalentgewicht: Ber.: 154.
Gef.: I. 155.
Gef.: II. 152,3.

I. 0,1629 g Subst.: 0,3080 g AgCl.
II. 0,1779 g Subst.: 0,3351 g AgCl.

$C_6Cl_4(OH)_2C_2H_7O_2$. Ber.: 46,1.
Gef.: I. 46,75.
Gef.: II. 46,57.

Ich habe versucht, ähnliche Verbindungen mit Ameisensäure und Salpetersäure zu erhalten. Aus Ameisensäure scheiden sich lange durchsichtige Prismen aus, welche, isoliert, fast augenblicklich ein verwittertes Aussehen annehmen und keine Ameisensäure enthalten. Salpetersäure wirkt bei zunehmender Konzentration oxydierend.

II. Die Addition von Chlorwasserstoffsäure an Orthochinon.

Orthochinon habe ich nach der Methode von R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) dargestellt und diese nur darin ein wenig abgeändert, dafs ich die Menge des Lösungsmittels etwas vergröfserte und die Zeitdauer des Schüttelns herabsetzte. Ich habe auf 2,5 g 400—500 ccm Äther genommen und 15 bis 20 Minuten an der Maschine geschüttelt; auf diese Weise ist mir sehr selten ein Versuch mifsglückt.

Die lästige Erscheinung des gelben Nebenprodukts habe ich dadurch allerdings nicht beseitigen können und auch nicht den Weg gefunden, seine Bildung zu verhindern. Es scheint dieser Körper ein erstes Polymerisationsprodukt zu sein. Er zeigt ein dem Orthochinon durchaus verschiedenes Verhalten: er gibt z. B. keine Chinonreaktion mehr und bleibt, während Orthochinon sich in ätherischer Salzsäure löst, als hellgelber Rückstand am Boden. Ich habe einen solchen Rückstand analysiert:

0,2066 g Subst.: 0,5041 g CO_2, 0,0705 g H_2O.

$(C_6H_4O_2)$. Ber.: C 66,65, H 3,73.
Gef.: C 66,53, H 3,81.

Orthochinon löst sich glatt und sehr schnell in ätherischer Salzsäure; die Lösung ist fast farblos, manchmal etwas hellgelb gefärbt, wie die ätherische Lösung beim Chlorieren von Brenzkatechin.

Ich habe für einen Versuch 5,7 g Orthochinon, fein gepulvert, in zweiprozentige ätherische HCl gegeben. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses Öl, welches ohne weitere Verarbeitung destilliert wurde:

1) Berl. Ber. 37, 4744 (1904).

Destillation A:

Öl: 8,6 g

Fraktionen	Siedetemperatur	Druck	Ölbad
I. (3,6 g)	114—115°	10 mm	145—150°
II. (1,0 g)	119—130°	10 mm	150—160°
III. (2,8 g)	130—143°	10 mm	160—180°

Destillation B (die Fraktion II von A):

Fraktionen	Siedetemperatur	Druck	Bad
I. 0,4 g	120—130°	10 mm	160°
II. 2,1 g	136—140°	10 mm	165°

Destillation C (die Fraktion I von A):

Fraktionen	Siedetemperatur	Druck	Bad
I. (2,8 g)	110—111°	11 mm	135°
II. (0,5 g)	118—120°	11 mm	155—160°.

Die Ausbeute der ersten Destillation grenzt scharf an die theoretische (7,6). Die Fraktionen C I und B II sind in ähnlichem Zustand der Reinheit und können zur Bestimmung der Ausbeute dienen. Die Ausbeute an tiefsiedendem Chlorbrenzkatechin beträgt 37%, an hochsiedendem 27%. Ich habe die p-Verbindung durch ihr Benzoat identifiziert, welches wie das vorhin beschriebene bei 96—97° schmilzt. Die Orthoverbindung (Fraktion C I) habe ich analysiert:

0,1590 g Subst.: 0,1575 g AgCl.

Ber.: 24,57 Cl.
Gef.: 24,49 Cl.

Die Fusionspunkte sind für B II 90—91° und für C I 46—48°, also mit den früher angegebenen identisch.

III. Chinone.

Parachlororthochinon.

2—3 g reines, aus trockenem Benzol umkristallisiertes Chlorbrenzkatechin werden in 400—500 ccm reinem trockenem Äther gelöst und zu einer Suspension von 15 g (etwas mehr als zweifacher Überschufs) Silberoxyd und 10 g geglühten Na_2SO_4 in Äther gegeben und 20—30 Minuten geschüttelt. Die Ansprüche an Reinheit und Trockenheit des Äthers sowie des Silberoxyds sind ebenso grofs wie bei der Darstellung des Orthochinons selbst. Die vom Silberschlamm abfiltrierte Lösung ist in ihren Farbenerscheinungen der Orthochinonlösung ähnlich. Nach Einengen auf dem Wasserbad kristallisiert der Körper in der Kältemischung in dunkelroten, leuchtenden Tafeln aus. Die Ausbeute beträgt 0,8—1,2 g.

Ich hatte wider Erwarten, da der Eintritt von Halogen im allgemeinen die Beständigkeit eines Chinons erhöht, viele mifsglückte Versuche zu verzeichnen. Auch trat oft in dicken Krusten ein gelbliches Nebenprodukt auf und so eng mit dem Chinon vermengt, dafs an eine Trennung nicht zu denken war und die Ausbeute unbrauchbar wurde. Es mag hier der Umstand mitspielen, dafs das Einengen sehr weit getrieben werden mufs, wegen der Löslichkeit des Chinons. Eine zweite Kristallisation ist aus der Mutterlauge nicht mehr zu gewinnen; es fallen nur Zersetzungsprodukte aus.

I. 0,2288 g Subst.: 0,4215 g H_2O, 0,0509 g H_2O.
II. 0,1626 g Subst.: 0,1628 g AgCl.

Ber.:	I.	II.
C 50,52	50,24	—
H 2,10	2,44	—
Cl 24,91		24,75.

Für die Analyse I wurde ein Rohprodukt genommen, für II ein aus Hexan umkristallisiertes.

Chlororthochinon kann aus Hexan umkristallisiert werden: es kommt daraus in langen oft gekrümmten Nadeln hervor, welche in dicker Schicht dunkelrot, in dünner hellgrün erscheinen. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst, zersetzt sich jedoch dann unter Abstofsen schwarzer Massen und Abgabe von HCl. Die Pulverfarbe ist ein bräunliches, bis rötliches Gelb. Der Schmelzpunkt liegt zirka bei 78°.

Seine Beständigkeit ist gering; schon nach ein bis zwei Tagen werden die Kristalle trübe, die Farbe geht allmählich in braun, dann in schwarz über; die ätherische Lösung hält sich noch weniger; schon nach ein bis zwei Stunden ist sie gelbgrün und unbrauchbar geworden. —

Der Körper zeigt alle charakteristischen Chinoneigenschaften: Guajakharztinktur wird sofort gebläut, Jodwasserstoff und schweflige Säure werden augenblicklich oxydiert. Mit Phenylhydrazin übergossen verpufft er; in benzolischer Lösung wird er von dem Reagens entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit grüner Farbe. In Wasser löst er sich nicht gerade leicht, aber beträchtlich, mit gelber und tingierender Farbe; nach einiger Zeit, sehr schnell beim Erhitzen, tritt Trübung ein. Die Zersetzung ist jedoch nicht momentan: man kann der wäfsrigen Lösung, wenn man schnell mit Äther extrahiert, wieder Chinon entziehen. Dasselbe Verhalten zeigt verdünnte Schwefelsäure, nur tritt Trübung schneller als bei Wasser ein.

In Alkohol löst sich das Chinon ziemlich leicht mit anfangs rötlicher Farbe; diese geht nachher allmählich in Gelb über und zeigt dann keine oxydierenden Eigenschaften mehr. Aceton löst leicht; die Lösung hält sich lange unverändert; schliefslich scheiden sich wetzsteinförmige farblose Kristalle ab. In Äther und Benzol ist die Löslichkeit im Gegensatz zu dem nicht substituierten Chinon sehr grofs; Petroläther und Hexan lösen in der Kälte sehr schwer.

Das Chinon ist nicht flüchtig, auch nicht mit Äther oder Gasolindämpfen. Dagegen ist mir ein schwacher Geruch aufgefallen, der etwas an Juglon erinnert und besonders den Rohprodukten anhaftete; es gelang nie durch Umkristallisieren, den Geruch zu beseitigen. Die Haut wird durch das Chinon dunkelbraun gefärbt.

Orthochlorchinon.

Die Oxydation des tiefsiedenden Brenzkatechins gelingt unter den gleichen Bedingungen. Man kann auch Bleisuperoxyd in Gasolin verwenden, jedoch glückt der Versuch nur, wenn man gewisse Bedingungen einhält, dann aber auch mit grofser Sicherheit. Bleisuperoxyd besitzt bekanntlich eine grofse Absorptionskraft: wählt man einen zu erheblichen Überschufs oder schüttelt man zu lange, so erhält man farblose, vollkommen chinonfreie Lösungen. Man darf auch nur mit geringen Quantitäten arbeiten, ich habe bei gröfseren Mengen niemals günstige Resultate erzielt. Gelbes Nebenprodukt entsteht bei dieser Methode nicht.

0,25 g o-Chlorbrenzkatechin werden mit einem Tropfen Äther versetzt, um die Löslichkeit zu erhöhen, in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther gelöst und zu einer Suspension von 4 g PbO_2 in wenig Gasolin gefügt. Man schüttelt einige Minuten in der Hand und filtriert schnell. Die Lösung ist hellgrün und wird beim Konzentrieren auf dem Wasserbad dunkler; in der Kältemischung scheiden sich kleine Prismen ab, welche in dicker Schicht leuchtend rot, in dünner hellgelb erscheinen. Die Ausbeute beträgt 12%.

Für die Analyse I habe ich ein Rohprodukt, für die Analyse II ein umkristallisiertes verwendet.

I. 0,1003 g Subst.: 0,1849 g CO_2, 0,0214 g H_2O.
II. 0,1066 g Subst.: 0,1067 g AgCl.

	Ber.:	I.	II.
C	50,52	50,28	—
H	2,10	2,38	—
Cl	24,91		24,75.

Der Körper zeigt keinen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen beginnt die Verfärbung bei 63° und bei etwa 68° tritt Zersetzung ein. Die Pulverfarbe ist ein rötliches Gelb.

In seinem Verhalten ist er von dem Isomeren wenig verschieden. Ich will nur die geringen Abweichungen erwähnen. Gegen Wasser ist er empfindlicher; er löst sich ziemlich leicht mit gelber Farbe, diese geht dann aber bedeutend schneller in Dunkelbraun über. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe, die dann in Schwarz übergeht. NaOH-Lösung wird sofort ganz schwarz gefärbt. Der Körper ist nicht flüchtig, auch Geruch habe ich nicht wahrnehmen können.

entsteht durch Oxydation sowohl in Gasolinlösung mit Bleisuperoxyd als in Äther mit Ag_2O, wie die beiden vorhergehenden Verbindungen. Letztere ist jedoch entschieden vorzuziehen, da sie bessere Ausbeuten gibt. 2—4 g Dichlorbrenzkatechin in 250 ccm Äther, werden zu einer Suspension von 10 g Ag_2O in wenig Äther gegeben und zwanzig Minuten an der Maschine geschüttelt. Die hellgrüne Lösung, welche im auffallenden Lichte rot erscheint, wird im Vacuum eingedunstet, bis dafs eine reichliche Kristallisation vorhanden ist; aus der durch Abfiltrieren getrennten Mutterlauge läfst sich durch Einengen eine neue Kristallisation gewinnen. Man erhält so aus 2—3 Kristallisationen 0,8—1 g (1,6—2) Ausbeute von gutem Material. Bei weiterem Eindunsten scheidet sich ein zum gröfsten Teil zersetztes Produkt in hellgelben Flocken ab. Man erhält dasselbe bei mifslungenen Versuchen aus Lösungen, deren Farbe nicht mehr grün, sondern gelb oder schmutzig gelb geworden ist. Diesen Umschlag habe ich auch bei guten Lösungen beobachtet: beim Einengen auf dem Wasserbad, ohne dafs anscheinend ein Grund vorlag, war plötzlich die grüne Farbe in gelb umgeschlagen. Diese Eigenschaft ist den drei halogenierten Chinonen eigen. Beim Eindunsten im Vacuum ist die Erscheinung dagegen niemals aufgetreten

I. 0,1895 g Subst.: 0,2843 g CO_2, 0,016 g H_2O.
II. 0,1421 g Subst.: 0,2135 g CO_2, 0,0156 g H_2O.
III. 0,1076 g Subst.: 0,1682 g AgCl.
IV. 0,1873 g Subst.: 0,2975 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2O_2$. Ber.:		I.	II.	III.	IV.
	C 40,68	40,92	40,98	—	—
	H 1,13	0,94	1,23	—	—
	Cl 40,11	—	—	38,65	39,28.

Für die Analysen I, II wurden Rohprodukte genommen, für III, IV aus Äther umkristallisierte. Auffallend ist der zu niedere Chlorgehalt, den selbst umkristallisierte Produkte zeigen. Die Ursache ist zweifellos in dem Umstand zu suchen, dafs HCl mit aufserordentlicher Leichtigkeit abgespalten wird. Damit in Beziehung steht auch der zu hohe Kohlenstoffgehalt und die Resultate der Titration, die nicht ganz befriedigend sind.

Das Chinon läfst sich sehr gut titrieren nach der Methode, welche R. Nietzki[1]) für die Bestimmung von Chinon, Chinhydron und Phenochinon angegeben hat. Die abgewogene Menge wird in wenig Äther gelöst; hierzu läfst man im Überschufs eine bekannte H_2SO_3-Lösung zufliefsen, welche die für die analytischen Bedingungen notwendige Verdünnung besitzen mufs. Der Überschufs wird mit einer $\frac{1}{10}$N-Jodlösung zurücktitriert. Man kann auch so verfahren, dafs fein gepulvertes Chinon in angesäuerte Jodkaliumlösung gegeben und das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat zurücktitriert wird. Man erhält jedoch leicht zu niedere Werte, da Chinon durch die Säure zerstört wird.

Chinon	Zugefügt ccm H_2SO_3	Entsprechen ccm $\frac{1}{10}$N. Jod	Zurücktitriert ccm Jod	Ber.	Gef.
I. 0,1734	200	23,8	4,82	2,00	1,93
II. 0,1411	200	23,8	8,45	2,00	1,92

Die Berechnung ist in Zahl der angelagerten Wasserstoffatome angegeben.

Makroskopisch kristallisiert der Körper in gelbroten, seidenglänzenden Prismen, welche gitterförmig ineinander geschoben sind und hierdurch an Cedriret und die eine Modifikation des Diphenochinons erinnern. Die Kristalle erscheinen einzeln zum Teil hellgelb, zum Teil rotgelb, so dafs man anfangs geneigt wäre, zwei Modifikationen anzunehmen. Unter dem Mikroskop sieht man jedoch deutlich, dafs es kleine Prismen sind, manchmal in flachen Tafeln zusammengedrückt, gelb oder dunkelorange (mit einem rötlichen Stich) gefärbt, welche sich kristallographisch nicht unterscheiden. Die Pulverfarbe ist gelb bis ockergelb.

Die Beständigkeit ist bereits viel gröfser. Man kann den Körper mehrere Tage aufbewahren, ohne dafs eine merkliche Veränderung eintritt, nur ist der Glanz sehr bald verschwunden; die gelbrote Färbung hält sich sogar 1—2 Monate; die zwei folgenden Titrationen

1) Lieb. Ann. 215, 125 (1882).

zeigen jedoch, dafs die Zersetzung schon fortgeschritten ist. I ist ein zwei Wochen, II ein fünf Wochen altes Präparat.

Chinon	Zugefügt ccm H_2SO_3	Entsprechen ccm Jod	Zurücktitriert ccm Jod	Ber.	Gef.
I. 0,1364	200	22,6	10,88	2,00	1,53
II. 0,1565	200	21,0	13,95	2,00	0,79

Die helle Farbe geht dann in Braun, schliefslich in Braunschwarz über.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung, starkem Aufblähen und Abspalten von HCl; der Schmelzpunkt liegt ziemlich scharf bei 94°. Die Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure findet aufserordentlich leicht statt; ich habe sie öfters bereits beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) beobachtet. In Wasser löst sich das Chinon beträchtlich mit gelber Farbe; diese wird allmählich dunkler und die Lösung verschmiert. Beim Kochen tritt die Verschmierung sehr schnell ein. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und rötlichem Stich, der bald verschwindet. In Benzol zerfliefsen die Kristalle.

Guajakharz gibt eine indigoblaue Färbung. Jodwasserstoff und schweflige Säure werden augenblicklich oxydiert. Phenylhydrazin gibt eine Verpuffung, jedoch ist diese lange nicht so heftig als beim einfach substituierten Chinon. Versetzt man die benzolische Lösung des Chinons mit Phenylhydrazin, so verschwindet die charakteristische Chinonfarbe, die Lösung wird dunkelgelb. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt das Chinon in eine schwarze Masse, die suspendiert bleibt.

Chinhydron des Dichlorchinons.

Zu 1 g Chinon in ganz wenig Benzol wird 1 g Dichlorbrenzkatechin in kalt gesättigter benzolischer Lösung gefügt: es entsteht sofort eine Ausscheidung einer grofsen Menge kleiner schwarzer Kristalle, welche abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen werden. Ausbeute 1,9 g.

0,1687 g Subst.: 0,2518 g CO_2, 0,0259 g H_2O.

Ber.: C 40,45, H 1,68.
Gef.: C 40,71, H 1,71.

Das Chinhydron kristallisiert in dunkelgrün bis schwarz schillernden, krummen, sichelförmigen Prismen; sie zersetzen sich plötzlich bei 85° unter Aufblähen und Aufliegen an die Wandungen des Röhrchens. Bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein, und es destilliert ein Körper, der sich an den oberen Teilen des Reagensrohres farblos niederschlägt.

In Wasser löst sich das Chinhydron mit grünlich-gelber Färbung; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung unter Bildung eines gelben Körpers, welcher suspendiert bleibt. Dabei ist HCl entstanden, welches deutlich am Geruch und an der stark sauren Reaktion bemerkbar ist. Von Äther wird es zerlegt; die Lösung ist gelb mit einem rötlichen Stich. — In Benzol ist die Löslichkeit gering, wie die Darstellung gezeigt hat. Die verdünnte Lösung ist grünlich gelb und geht beim Erhitzen in tiefgelb über, dabei findet die Bildung von HCl statt. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erhitzen ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön smaragdgrüner Farbe, die auch beim Erwärmen bestehen bleibt; bei andauerndem starken Erhitzen tritt Verkohlung ein. Natronlauge und Ammoniak lösen mit dunkelbrauner Farbe.

Das Chinhydron ist nach der gleichen Methode wie das Chinon bestimmbar. Ich habe folgende Zahlen gefunden.

Chinhydron	Zugefügt ccm H_2SO_3	Entsprechen ccm $\frac{1}{10}$ N. Jod	Zurücktitriert ccm Jod	Ber.	Gef.
I. 0,1329	200	25,2	18,0	2,00	1,93
II. 0,1513	100	11,9	3,68	2,00	1,93

Die Berechnung bezieht sich auf die empirische Formel $C_{12}H_6Cl_4O_4$.

Curriculum vitae.

Ich, Hans Eduard Müller, bin in Antwerpen am 1. August 1881 geboren. Ich besuchte das Gymnasium in Antwerpen und Gent und bestand im Juli 1899 die Reifeprüfung. Ich studierte neun Semester an der technischen Hochschule in Karlsruhe und begann im Sommer 1906 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Willstätter im Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in meiner Dissertation „Zur Kenntnis des Brenzkatechins und des Orthochinons“ niedergelegt wurden.